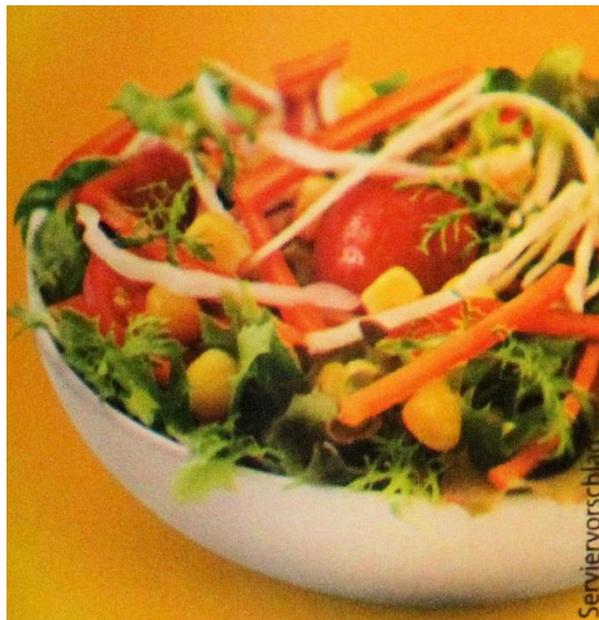


# Potentiometrie

Alfons Reichert



## Wein-Branntwein- **Essig**

5 % Säure,  
biologisch gewonnen  
25 % aus Wein, 75 % aus Branntwein

1Le

# 1. Inhaltsverzeichnis

<b>1. Inhaltsverzeichnis .....</b>	<b>2</b>
<b>2. Einleitung.....</b>	<b>3</b>
<b>3. Grundlagen .....</b>	<b>4</b>
3.1 Redoxreaktionen .....	4
3.2 Nernstsche Gleichung .....	7
3.3 Massenwirkungsgesetz .....	9
3.4 Protolysen.....	10
<b>4. Demonstrationsversuche .....</b>	<b>17</b>
4.1 Säure/Base-Reaktionen .....	17
4.1.1 Versuchsaufbau .....	17
4.1.2 Versuche .....	19
4.2. Fällungsreaktionen .....	61
4.2.1 Versuchsaufbau .....	61
4.2.2 Versuche .....	63
4.3 Redoxreaktionen .....	69
4.3.1 Versuchsaufbau .....	69
4.3.2 Versuche .....	70
<b>5. Schülerversuche .....</b>	<b>76</b>
5.1 Säure/Base-Reaktionen .....	76
5.1.1 Versuchsaufbau .....	76
5.1.2 Lösungen .....	77
5.1.3 Titrationsen .....	80
5.2 Redoxreaktionen .....	106
5.2.1 Versuchsaufbau .....	106
5.2.2 Lösungen .....	107
5.2.2 Titrationsen .....	127
<b>6. Literatur.....</b>	<b>145</b>

## 2. Einleitung

Potentiometrische Titrations stellen eine vom wissenschaftlichen Standpunkt aus betrachtet interessante und für die Praxis bedeutende Anwendung zweier grundlegender Gesetze der Chemie dar, des Massenwirkungsgesetzes MWG und der Nernstschen Gleichung. Daher ist es nicht verwunderlich, dass sie in der Chemie der Oberstufe einen breiten Raum einnehmen. Da das MWG für alle Arten von chemischen Reaktionen Gültigkeit besitzt, lässt sich das Verfahren der potentiometrischen Titration auf alle chemischen Reaktionen anwenden, an denen Ionen beteiligt sind, deren Potential mit Elektroden gemessen werden kann. Dazu gehören vor allem die Redoxreaktionen, die Säure/Base-Reaktionen und die Fällungsreaktionen. Da es außerdem erst bei mehr als zwei Reaktionspartnern mathematisch kompliziert wird, kann man den Verlauf für einfache Reaktionen mathematisch explizit beschreiben. In allen anderen Fällen ist eine Näherungslösung möglich. Die Versuche zur potentiometrischen Titration sind vom Aufbau her recht einfach, wenn man über eine pH- bzw. Redoxelektrode verfügt. Nur bei Fällungsreaktionen muss man etwas mehr Aufwand betreiben, da man dann eine externe Bezugselektrode benötigt. Weil moderne pH-Meter außerdem meist über einen analogen Ausgang verfügen, an den ein Schreiber oder ein Computer angeschlossen werden kann, lässt sich der Verlauf der Titration kontinuierlich verfolgen. So erhält man eine Messkurve, die die Schüler auswerten können. Besitzt man ein modernes mobiles Messwerterfassungssystem wie cassy mobile in Klassenstärke, so können die Schülerinnen und Schüler die Versuche selbst durchführen. Potentiometrische Titrations ermöglichen den Schülern so eine Reihe praktischer und theoretischer wissenschaftlicher Tätigkeiten, die ein moderner Chemieunterricht vermitteln sollte. Praktische Beispiele aus der Lebensmittelchemie runden das Skript ab. So werden z.B. die Säuregehalte in verschiedenen Weinen, Balsamico-Essig und Zitronensäure bestimmt.

Viel Spaß beim Lesen und Experimentieren

Stolberg, im Januar 2002 und März 2021

## 3. Grundlagen

### 3.1 Redoxreaktionen

Bei sehr vielen chemischen Reaktionen tauschen die Reaktionspartner Elektronen aus. Man spricht von Redoxreaktionen. Der Begriff setzt sich aus Reduktion und Oxidation zusammen. Ursprünglich bedeutete Reduktion die Gewinnung eines Metalls aus seinem Erz, seinem Oxid. Es gibt seinen Sauerstoff ab und wird zum reinen Metall reduziert. Nimmt das Metall an der Luft wieder Sauerstoff auf, so wird es oxidiert, abgeleitet vom lateinischen Begriff für Sauerstoff Oxygenium. Bei genauerer Analyse der Vorgänge erkannte man, dass bei beiden Reaktionen Elektronen den Besitzer wechseln. Elektronen gehen bei der Reduktion vom Sauerstoff auf das Metall über, bei der Oxidation ist es umgekehrt. Außerdem stellte man fest, dass bei vielen weiteren Reaktionen, an denen kein Sauerstoff und kein Metall beteiligt sind, ebenfalls Elektronen ausgetauscht werden. Daher erweiterte man die beiden Begriffe auf alle Reaktionen, bei denen Elektronen von einem Stoff auf einen anderen übergehen. Nach dieser neuen Definition versteht man unter Reduktion die Aufnahme von Elektronen durch einen Stoff. Als Oxidation bezeichnet man den Vorgang, bei dem ein Stoff Elektronen abgibt. Da Elektronen nicht aus dem Nichts erzeugt werden können und sich nicht in Nichts auflösen können, muss bei Redoxreaktionen immer ein Partner die Elektronen abgeben und einer die Elektronen aufnehmen. Beide Vorgänge laufen gleichzeitig ab. Daher bezeichnet man diese Reaktionen als Redoxreaktionen. Der Stoff, der die Elektronen abgibt, heißt Reduktionsmittel. Er wird durch seinen Partner, das Oxidationsmittel oxidiert. Er könnte nun seinerseits von einem Stoff, der die Elektronen noch weniger fest bindet, Elektronen aufnehmen. Seine reduzierte Form und seine oxidierte Form bilden ein Redoxpaar. Das Oxidationsmittel nimmt die Elektronen auf und wird reduziert. Es könnte nun seinerseits an einen Partner, der Elektronen noch stärker anzieht, Elektronen abgeben. Seine reduzierte und oxidierte Form bilden ebenfalls ein Redoxpaar. An einer Redoxreaktion sind somit stets zwei Redoxpaare beteiligt. In welche Richtung die Reaktion abläuft, hängt davon ab, welches der beiden Edukte die Elektronen stärker bindet und damit bereit ist, sie vom anderen Edukt, das Elektronen gerne abgegeben möchte, zu übernehmen. Da bei der Reaktion die Elektronenbilanz stimmen muss, kann man bei Redoxreaktionen die Koeffizienten vor den Edukten und Produkten berechnen. Wie man dabei im Einzelnen vorgeht, ist in allen Oberstufenbüchern ausführlich erklärt und gehört zum Pflichtstoff in der Oberstufe.

Redoxreaktionen sind mit einem Energieumsatz  $\Delta W$  verbunden. Bei exothermen Reaktionen wandelt sich ein Teil der chemischen Energie der Edukte in Wärme, Licht oder elektrische Energie um, bei endothermen muss Energie in irgendeiner Form z.B. als Wärme oder elektrische Energie zugeführt werden, die als chemische Energie in den Produkten gespeichert wird. Die Vorgänge lassen sich vergleichen mit dem Fallen oder Steigen einer Masse im Gravitationsfeld der Erde. Beim Fallen wird Lageenergie in kinetische Energie umgewandelt, beim Steigen ist es umgekehrt. Da bei Redoxreaktionen außerdem Ladungen in Form von Elektronen ausgetauscht werden, kann man gemäß der allgemeinen Definition der Spannung als umgesetzte Energie  $\Delta W$  pro Ladung  $Q$  jeder Redoxreaktion eine Spannung zuweisen. Formelmäßig gilt:

$$U = \frac{\Delta W}{Q} = \frac{W_2 - W_1}{Q} = \frac{W_2}{Q} - \frac{W_1}{Q}$$

Den Quotienten aus der chemischen Energie  $W$  und der Ladung  $Q$  nennt man das elektrochemische Potential des betreffenden Redoxpaares. Somit kann man die Spannung als Differenz der Potentiale  $\Delta E$  der beiden Reaktionspartner definieren. Es gilt:

$$U = \frac{W_2}{Q} - \frac{W_1}{Q} = E_2 - E_1 = \Delta E.$$

Um konkrete absolute Werte für diese Potentiale angeben zu können, benötigt man einen festen Bezugspunkt. Das gilt ähnlich für die Energieniveaus einer Masse im Gravitationsfeld der Erde. Dort wählt man rein physikalisch als Bezugspunkt einen Punkt im Unendlichen, der sich außerhalb der Erdanziehung befindet. Messtechnisch benutzt man jedoch die Meeresoberfläche und definiert sie als Normalnull NN. Damit besitzen Massen oberhalb des Meeresspiegels positive potentielle Energie, Punkte unterhalb negative. Ähnlich verfährt man beim elektrochemischen Potential. Man definiert das Potential eines Stoffes zu null, und zwar das des Wasserstoffs. Um Wasserstoffatomen ein Elektron zu entreißen, muss man ihm Energie zuführen, und zwar bei einem Bezugspunkt im Unendlichen  $\Delta W = 13,6 \text{ J/C}$ . Messtechnisch setzt man diese Energie pro Coulomb gleich null. Stoffe, bei denen man mehr Energie aufwenden muss, um ein Elektron zu entfernen, haben damit ein positives Potential, Stoffe, bei denen sich leichter ein Elektron entfernen lässt als bei dem Wasserstoff, haben ein negatives Potential. Je höher das Potential eines Redoxpaares ist, umso bereitwilliger nimmt die oxidierte Form Elektronen auf. Je kleiner das Potential ist, umso eher gibt die reduzierte Form des Redoxpaares Elektronen ab. Tabelle 1 enthält die Standardpotentiale  $E_0$  einiger wichtiger Redoxpaare. Die Werte habe ich verschiedenen Lehrbüchern der Chemie (s. Literatur) entnommen. Zusätzliche Werte kann man im Internet bei Wikipedia nachschlagen. Standardpotential bedeutet, dass die Temperatur  $T = 20 \text{ °C}$  beträgt, alle beteiligten Ionen in der Konzentration  $c = 1 \text{ mol/l}$  vorliegen und alle Gase unter einem Druck  $p = 1013 \text{ hPa}$  stehen. Bei unterschiedlichen Angaben habe ich den Mittelwert gebildet. Sehr unterschiedliche Werte habe ich für das Redoxpaar  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$  gefunden und zwar  $E_{01} = 1,28 \text{ V}$ ,  $E_{02} = 1,44 \text{ V}$  und  $E_{03} = 1,61 \text{ V}$ . Interessanterweise entspricht der mittlere Wert etwa dem Mittelwert der beiden anderen. Möglicherweise beziehen sich die unterschiedlichen Angaben auf unterschiedliche pH-Werte, da Metallionen häufig Kationsäuren sind, so dass auch die Konzentration der  $\text{H}^+$ -Ionen einen Einfluss auf den Potentialwert hat. Man erkennt, dass die Standardpotentiale etwa zwischen  $-3 \text{ V}$  und  $+3 \text{ V}$  liegen. Die Werte werden bezogen auf ein Redoxpaar immer in folgender Form angegeben



Darin sind Red die reduzierte Form des Stoffes, Ox die oxidierte Form und  $z$  die Zahl der Elektronen, die pro Molekül, Ion oder Atom abgegeben bzw. aufgenommen werden. In der reduzierten Form Red besitzt der betreffende Stoff Elektronen im Überschuss. Er kann als Reduktionsmittel verwendet werden, da er an einen Partner Elektronen abgeben kann. Er wird dabei selbst oxidiert und geht in seine oxidierte Form über. In der oxidierten Form Ox fehlen dem Stoff Elektronen. Er kann als Oxidationsmittel eingesetzt werden, da er von einem anderen Partner Elektronen aufnehmen kann. Er wird dabei selbst reduziert und in seine reduzierte Form überführt.

<b>Red <math>\rightleftharpoons</math> Ox + ze<sup>-</sup></b>	<b>E<sub>0</sub> in Volt</b>
<b>Sehr starke Red.-Mittel, sehr schwache Ox.-Mittel</b>	
<i>Li</i> $\rightleftharpoons$ <i>Li</i> <sup>+</sup> + 1e <sup>-</sup>	-3,01
<i>K</i> $\rightleftharpoons$ <i>K</i> <sup>+</sup> + 1e <sup>-</sup>	-2,92
<i>Ca</i> $\rightleftharpoons$ <i>Ca</i> <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-2,84
<i>Na</i> $\rightleftharpoons$ <i>Na</i> <sup>+</sup> + 1e <sup>-</sup>	-2,71
<i>Mg</i> $\rightleftharpoons$ <i>Mg</i> <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-2,38
<i>Al</i> $\rightleftharpoons$ <i>Al</i> <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup>	-1,66
<b>starke Red.-Mittel, schwache Ox.-Mittel</b>	
<i>Zn</i> $\rightleftharpoons$ <i>Zn</i> <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-0,76
<i>Cr</i> $\rightleftharpoons$ <i>Cr</i> <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup>	-0,73
<i>S</i> <sup>2-</sup> $\rightleftharpoons$ <i>S</i> + 2e <sup>-</sup>	-0,51
<b>Mittelstarke Red.-Mittel, mittelstarke Ox.-Mittel</b>	
<i>Fe</i> $\rightleftharpoons$ <i>Fe</i> <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-0,44
<i>Cr</i> <sup>2+</sup> $\rightleftharpoons$ <i>Cr</i> <sup>3+</sup> + 1e <sup>-</sup>	-0,41
<i>Co</i> $\rightleftharpoons$ <i>Co</i> <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-0,27
<i>Ni</i> $\rightleftharpoons$ <i>Ni</i> <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-0,23
<i>Sn</i> $\rightleftharpoons$ <i>Sn</i> <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-0,14
<i>Pb</i> $\rightleftharpoons$ <i>Pb</i> <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-0,13
<i>H</i> <sub>2</sub> $\rightleftharpoons$ 2 <i>H</i> <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup>	0,0
<i>Sn</i> <sup>2+</sup> $\rightleftharpoons$ <i>Sn</i> <sup>4+</sup> + 2e <sup>-</sup>	+0,15
<i>Cu</i> <sup>+</sup> $\rightleftharpoons$ <i>Cu</i> <sup>2+</sup> + 1e <sup>-</sup>	+0,16
<i>SO</i> <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + <i>H</i> <sub>2</sub> <i>O</i> $\rightleftharpoons$ <i>SO</i> <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 2 <i>H</i> <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup>	+0,17
<i>Cu</i> $\rightleftharpoons$ <i>Cu</i> <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	+0,35
4 <i>OH</i> <sup>-</sup> $\rightleftharpoons$ <i>O</i> <sub>2</sub> + 2 <i>H</i> <sub>2</sub> <i>O</i> + 4e <sup>-</sup>	+0,40
<b>Schwache Red.-Mittel, starke Ox.-Mittel</b>	
<i>Cu</i> $\rightleftharpoons$ <i>Cu</i> <sup>+</sup> + 1e <sup>-</sup>	+0,52
2 <i>I</i> <sup>-</sup> $\rightleftharpoons$ <i>I</i> <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup>	+0,54
<i>MnO</i> <sub>2</sub> + 4 <i>OH</i> <sup>-</sup> $\rightleftharpoons$ <i>MnO</i> <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 2 <i>H</i> <sub>2</sub> <i>O</i> + 3e <sup>-</sup>	+0,59
<i>Fe</i> <sup>2+</sup> $\rightleftharpoons$ <i>Fe</i> <sup>3+</sup> + 1e <sup>-</sup>	+0,76
<i>Ag</i> $\rightleftharpoons$ <i>Ag</i> <sup>+</sup> + 1e <sup>-</sup>	+0,81
2 <i>Br</i> <sup>-</sup> $\rightleftharpoons$ <i>Br</i> <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup>	+1,07
<i>I</i> <sup>-</sup> + 3 <i>H</i> <sub>2</sub> <i>O</i> $\rightleftharpoons$ <i>IO</i> <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 6 <i>H</i> <sup>+</sup> + 6e <sup>-</sup>	+1,09
<i>Mn</i> <sup>2+</sup> + 2 <i>H</i> <sub>2</sub> <i>O</i> $\rightleftharpoons$ <i>MnO</i> <sub>2</sub> + 4 <i>H</i> <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup>	+1,24
<i>Cr</i> <sup>3+</sup> + 4 <i>H</i> <sub>2</sub> <i>O</i> $\rightleftharpoons$ <i>CrO</i> <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 8 <i>H</i> <sup>+</sup> + 3e <sup>-</sup>	+1,34
2 <i>Cl</i> <sup>-</sup> $\rightleftharpoons$ <i>Cl</i> <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup>	+1,36
<i>Au</i> $\rightleftharpoons$ <i>Au</i> <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup>	+1,43
<i>Ce</i> <sup>3+</sup> $\rightleftharpoons$ <i>Ce</i> <sup>4+</sup> + 1e <sup>-</sup>	+1,44
<b>Sehr schwache Red.-Mittel, sehr starke Ox.-Mittel</b>	
<i>Mn</i> <sup>2+</sup> + 4 <i>H</i> <sub>2</sub> <i>O</i> $\rightleftharpoons$ <i>MnO</i> <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 8 <i>H</i> <sup>+</sup> + 5e <sup>-</sup>	+1,50
<i>MnO</i> <sub>2</sub> + 2 <i>H</i> <sub>2</sub> <i>O</i> $\rightleftharpoons$ <i>MnO</i> <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 4 <i>H</i> <sup>+</sup> + 3e <sup>-</sup>	+1,68
<i>Pb</i> <sup>2+</sup> $\rightleftharpoons$ <i>Pb</i> <sup>4+</sup> + 2e <sup>-</sup>	+1,80
2 <i>F</i> <sup>-</sup> $\rightleftharpoons$ <i>F</i> <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup>	+2,85

**Tabelle 1: Standardpotentiale E<sub>0</sub> einiger Redoxpaare**

## 3.2 Nernstsche Gleichung

Das elektrochemische Potential eines Redoxpaares hängt ab von der Temperatur T, in Lösungen von der Konzentration c der Stoffe, im gasförmigen Zustand vom Druck p der Gase und in der festen Phase vom Zerteilungsgrad bzw. der Kontaktfläche der Reaktionspartner. Es gilt die Nernstsche Gleichung. In ihrer allgemeinen Form lautet sie:

$$E = E_0 + \frac{R * T}{z * F} * \ln \frac{\{c(ox), p(ox)\}}{\{c(red), p(red)\}}$$

Darin bedeuten:

E: Potential unter beliebigen Bedingungen

E<sub>0</sub>: Standardpotential bei 20°C, Konzentration aller beteiligten Ionen c = 1mol/l und Druck aller Gase p = 1013hPa

R: molare Gaskonstante mit dem Wert R = 8,3144J/(mol\*K)

F: Faraday-Konstante mit dem Wert F = 96487C/mol

T: Temperatur in K

z: Anzahl der übertragenen Elektronen pro Stoffumsatz

c,p: Stoffmengenkonzentrationen der beteiligten Ionen bzw. Druck der reagierenden Gase.

Für die praktische Anwendung vereinfacht man sie. Zum einen werden die Versuche häufig bei einer konstanten Temperatur T = 293 K durchgeführt. Dann kann man die drei Konstanten R, F und T vorm Logarithmus zu einer zusammenfassen. Zum zweiten experimentieren Chemiker häufiger mit Verdünnungsreihen von 1:10, so dass es sinnvoller ist, den natürlichen Logarithmus durch den Zehnerlogarithmus zu ersetzen. Insgesamt erhält man:

$$\begin{aligned} E &= E_0 + \frac{8,3144J/(mol * K) * 293K}{z * 96487C/mol} * \ln 10 * \log \frac{\{c(ox), p(ox)\}}{\{c(red), p(red)\}} \\ &= E_0 + \frac{0,058V}{z} * \log \frac{\{c(ox), p(ox)\}}{\{c(red), p(red)\}} \end{aligned}$$

Dabei wurde die Einheit J/C definitionsgemäß zu V zusammengefasst. Zwei Beispiele sollen die Anwendung der Gleichung verdeutlichen. Gegeben sei das galvanische Element in Abb. 1, bestehend aus einer Kupfer und einer Zinkhalbzelle. Die Konzentration der Zinkionen betrage c = 0,2 mol/l, die der Kupferionen c = 0,5 mol/l. Da Kupfer ein höheres Normalpotential als Zink besitzt, folgt für die Spannung einer solchen Batterie:

$$\begin{aligned} U &= E(Cu^{2+}/Cu) - E(Zn^{2+}/Zn) \\ &= E_0(Cu^{2+}/Cu) + \frac{0,058V}{2} * \log \frac{c(Cu^{2+})}{c(Cu)} \\ &\quad - \left( E_0(Zn^{2+}/Zn) + \frac{0,058V}{2} * \log \frac{c(Zn^{2+})}{c(Zn)} \right) \end{aligned}$$

Setzt man die Normalpotentiale von Kupfer und Zink und die Konzentrationen der Kupfer- und Zinkionen ein, so erhält man:

$$U = 0,35V + \frac{0,058V}{2} * \log \frac{0,5\text{mol/l}}{1\text{mol/l}} - \left( -0,76V + \frac{0,058V}{2} * \log \frac{0,2\text{mol/l}}{1\text{mol/l}} \right)$$

$$= 1,12V.$$

Dabei sind zwei Punkte zu beachten. An der Reaktion nicht beteiligte Ionen, wie in diesem Fall die Chloridionen  $\text{Cl}^-$  gehen nicht mit in die Berechnung ein. Reaktionspartner, die in einer anderen Phase vorliegen, wie in diesem Fall die festen Metalle Kupfer und Zink werden definitionsgemäß mit der Konzentration 1 mol/l berücksichtigt.

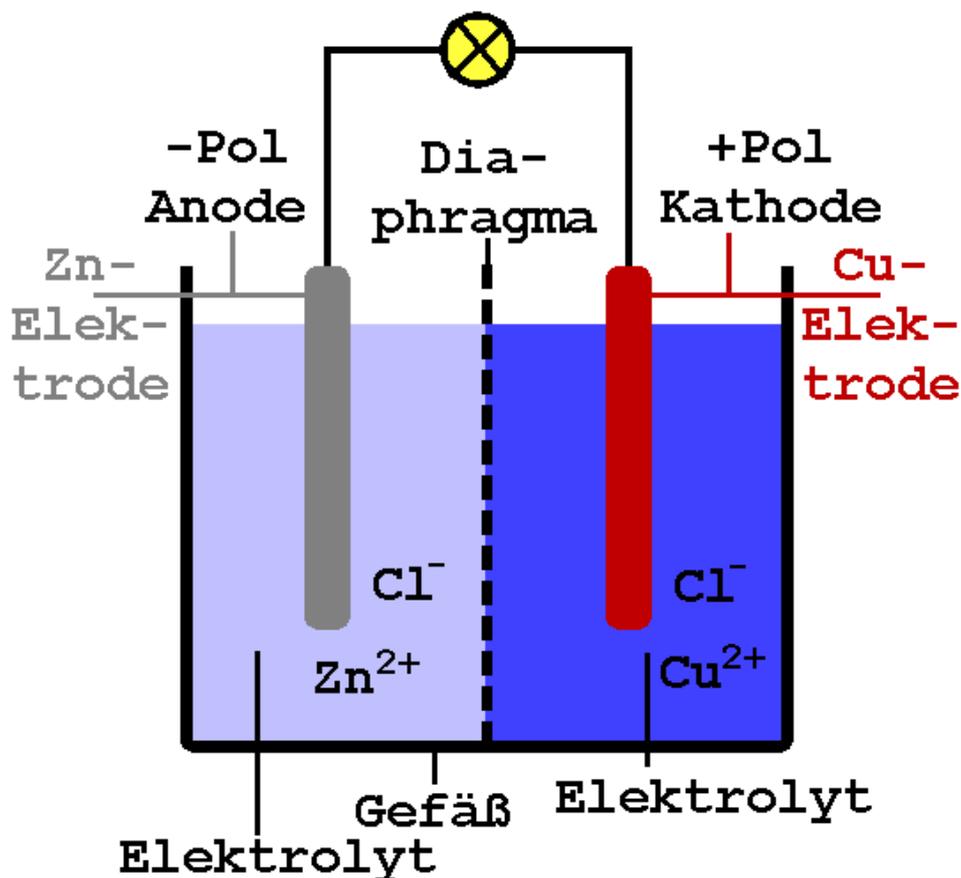


Abb.1: Galvanisches Element aus Kupfer und Zink

Für potentiometrische Messungen in wässriger Lösung benutzt man häufig eine Redoxelektrode. Abb. 2 zeigt ihren Aufbau. Es handelt sich um ein galvanisches Element aus zwei Halbzellen, einer  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ -Halbzelle als Bezugshalbzelle und der Lösung, deren Potential bestimmt werden soll, als Messhalbzelle. In ihr dient eine Platinelektrode als Ableitelektrode, da sie nur von wenigen Ionen in der Lösung angegriffen wird. So werden Nebenreaktionen unterdrückt, die das Messpotential verfälschen würden. Beide Halbzellen sind über ein Diaphragma miteinander verbunden. Damit das Potential der Bezugshalbzelle konstant bleibt, enthält sie Kaliumchloridlösung in einer Konzentration  $c = 3 \text{ mol/l}$ . So stellt sich über das Löslichkeitsprodukt von Silberchlorid eine konstante Konzentration an Silberionen  $\text{Ag}^+$  in der Bezugshalbzelle ein. Für ihr Potential gilt:

$$\begin{aligned}
 E(\text{Ag}/\text{Ag}^+) &= E_0 + 0,058V * \log c(\text{Ag}^+) \\
 &= E_0 + 0,058V * \log \left\{ \frac{L(\text{AgCl})}{c(\text{Cl}^-)} \right\} \\
 &= 0,81V + 0,058V * \log \left\{ \frac{1,7 * 10^{-10}}{3} \right\} \\
 &= 0,216V.
 \end{aligned}$$

In der Bedienungsanleitung wird es mit E = 220 mV angegeben.

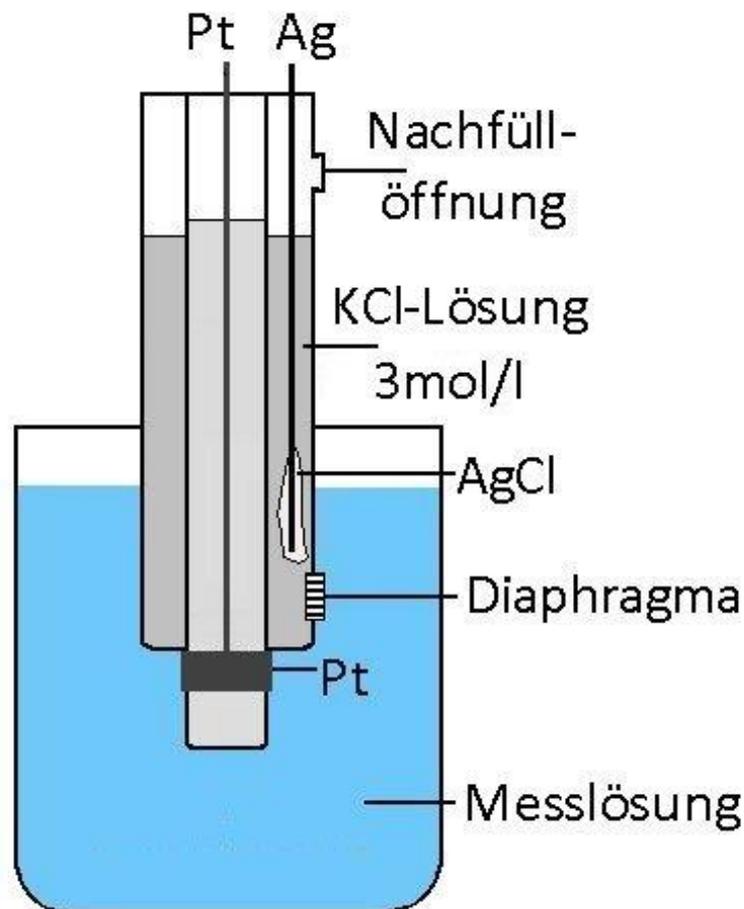


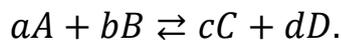
Abb.2: Redoxelektrode

### 3.3 Massenwirkungsgesetz

Chemische Reaktionen lassen sich umkehren. Bei einer exothermen Reaktion wird Energie freigesetzt. Aus energiereichen Edukten entstehen Produkte, die energieärmer sind als die Edukte. Führt man den Produkten Energie zu, so werden sie wieder in die Edukte überführt. Man spricht von Hin- und Rückreaktion und stellt den Vorgang mit einem doppelten Reaktionspfeil wie folgt dar:

*Edukte  $\rightleftharpoons$  Produkte + Energie.*

Zwei Beispiele sollen die Vorgänge verdeutlichen. Wasserstoff reagiert mit Sauerstoff in einer exothermen Reaktion zu Wasser. Führt man Wasser elektrische Energie zu, in dem man Strom hindurchschickt, so wird es wieder in Wasserstoff und Sauerstoff zersetzt. Eisenoxid kann man den Sauerstoff entziehen. Es wird zu Eisen. An der Luft nimmt das Eisen wieder Sauerstoff auf. Es rostet. Während der Hinreaktion nimmt die Konzentration der Edukte ab. Ihre Reaktionsgeschwindigkeit sinkt. Dafür steigt die Konzentration der Produkte, die Geschwindigkeit der Rückreaktion wird größer. Sind beide Geschwindigkeiten gleich, so werden genauso viele Edukte in Produkte überführt wie Produkte in Edukte. Es hat sich ein dynamisches Gleichgewicht eingestellt. Die Überlegungen lassen sich am besten an einer fiktiven Reaktion veranschaulichen, bei der zwei Edukte A und B mit den Koeffizienten a und b zu den Produkten C und D mit den Koeffizienten c und d reagieren. Die Reaktionsgleichung lautet:



Nach den Gesetzen der Reaktionskinetik gilt für die Geschwindigkeit  $v_{Hin}$  der Hinreaktion mit c als Konzentration und  $k_{Hin}$  als Geschwindigkeitskonstante:

$$v_{Hin} = k_{Hin} * c(A)^a * c(B)^b.$$

Analog erhält man für die Geschwindigkeit  $v_{Rück}$  der Rückreaktion:

$$v_{Rück} = k_{Rück} * c(C)^c * c(D)^d.$$

Hat sich das Gleichgewicht eingestellt, so sind beide Geschwindigkeiten gleich groß. Da man Gleichgewichtskonzentrationen nicht mit c abkürzt, sondern mit eckigen Klammern, folgt:

$$v_{Hin} = v_{Rück}$$

$$k_{Hin} * [A]^a * [B]^b = k_{Rück} * [C]^c * [D]^d.$$

Stellt man diese Gleichung etwas um, so erhält man mit K als Gleichgewichtskonstante:

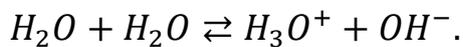
$$K = \frac{k_{Hin}}{k_{Rück}} = \frac{[C]^c * [D]^d}{[A]^a * [B]^b}.$$

Man spricht vom Massenwirkungsgesetz MWG, das von Guldberg und Waage zum ersten Mal formuliert wurde. Der Name ist allerdings verwirrend, weil Stoffe miteinander reagieren und nicht allgemein Massen.

### 3.4 Protolysen

Besonders bewährt hat sich das Gesetz bei Reaktionen, bei denen Protonen ausgetauscht werden, die auch als Protolysen bezeichnet werden. Säure/Base-Reaktionen und die Autoprotolyse des Wassers sind typische Beispiele wie die folgenden Überlegungen zeigen.

Selbst reines destilliertes Wasser leitet ein wenig den Strom. Es muss geringe Mengen Ionen enthalten. Sie entstehen durch die sogenannte Autoprotolyse des Wassers. Ein Wassermolekül gibt ein Proton  $H^+$  an ein benachbartes Wassermolekül ab, wobei ein positiv geladenes Oxoniumion  $H_3O^+$  und ein negativ geladenes Hydroxidion  $OH^-$  entstehen. Die Reaktionsgleichung lautet:



Wendet man das MWG an, so folgt:

$$K = \frac{[H_3O^+] * [OH^-]}{[H_2O]^2}.$$

Da die Konzentrationen an Hydroxid und Oxoniumionen sehr gering sind und die Konzentration an Wassermolekülen in reinem Wasser sehr groß ist, hat sich durch die Autoprotolyse des Wassers ihre Konzentration praktisch nicht geändert. Sie ist konstant geblieben und kann in die MWG-Konstante miteingerechnet werden. Man erhält die Ionenkonstante  $K_W$  des Wassers. Für sie gilt:

$$K_W = K * [H_2O]^2 = [H_3O^+] * [OH^-].$$

Ihr Wert ist Temperaturabhängig und beträgt bei  $T = 25^\circ C$

$$K_W = 1 * 10^{-14} (mol/l)^2.$$

Das Produkt aus der Konzentration der beiden Ionenarten nennt man Ionenprodukt des Wassers. Es ist nicht nur für reines Wasser, sondern auch für verdünnte wässrige Säure- und Basenlösungen gültig. Beide Ionenarten stehen in einem dynamischen Gleichgewicht miteinander. Erhöht man die Konzentration der Oxoniumionen, in dem man dem Wasser eine Säure zufügt, so sinkt die Konzentration der Hydroxidionen. Umgekehrt gilt ebenso, vergrößert man die Konzentration der Hydroxidionen, in dem man dem Wasser eine Base zugibt, so fällt die Konzentration der Oxoniumionen. In neutralem Wasser sind beide Konzentrationen gleich groß, und zwar:

$$[H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{1 * 10^{-14} (mol/l)^2} = 1 * 10^{-7} mol/l.$$

In sauren Lösungen ist die Konzentration der  $H_3O^+$ -Ionen größer als  $1 * 10^{-7} mol/l$  und die der  $OH^-$ -Ionen kleiner als  $1 * 10^{-7} mol/l$ , in basischen Lösungen ist es umgekehrt. Da sich einfache Zahlenwerte besser als Zahlen mit Zehnerpotenzen in Tabellen erfassen lassen, gibt man die Konzentration der Oxoniumionen als pH-Wert und die Konzentration der Hydroxidionen als pOH-Wert an. Sie sind als negativer Logarithmus der Konzentration der  $H^+$ -Ionen bzw.  $OH^-$ -Ionen definiert:

$$pH = -\log[H_3O^+]$$

$$pOH = -\log[OH^-].$$

Wendet man diese Definition auf das Ionenprodukt des Wassers an, so folgt:

$$-\log K_W = -\log[H_3O^+] + (-\log[OH^-]) = -(-14)$$

und damit:

$$pK_W = pH + pOH = 14.$$

Zum Messen des pH-Wertes wurde ein eigenes Messgerät entwickelt, das pH-Meter. Es besteht aus zwei Teilen, einer pH-Elektrode und einem hochohmigen Voltmeter. An der pH-Elektrode entsteht beim Eintauchen in eine Lösung, die Oxoniumionen enthält, eine Spannung im mV-Bereich, die proportional zum pH-Wert ist. Das Voltmeter kann somit direkt in pH-Einheiten geeicht werden. Abb. 1 zeigt den Aufbau einer pH-Elektrode.

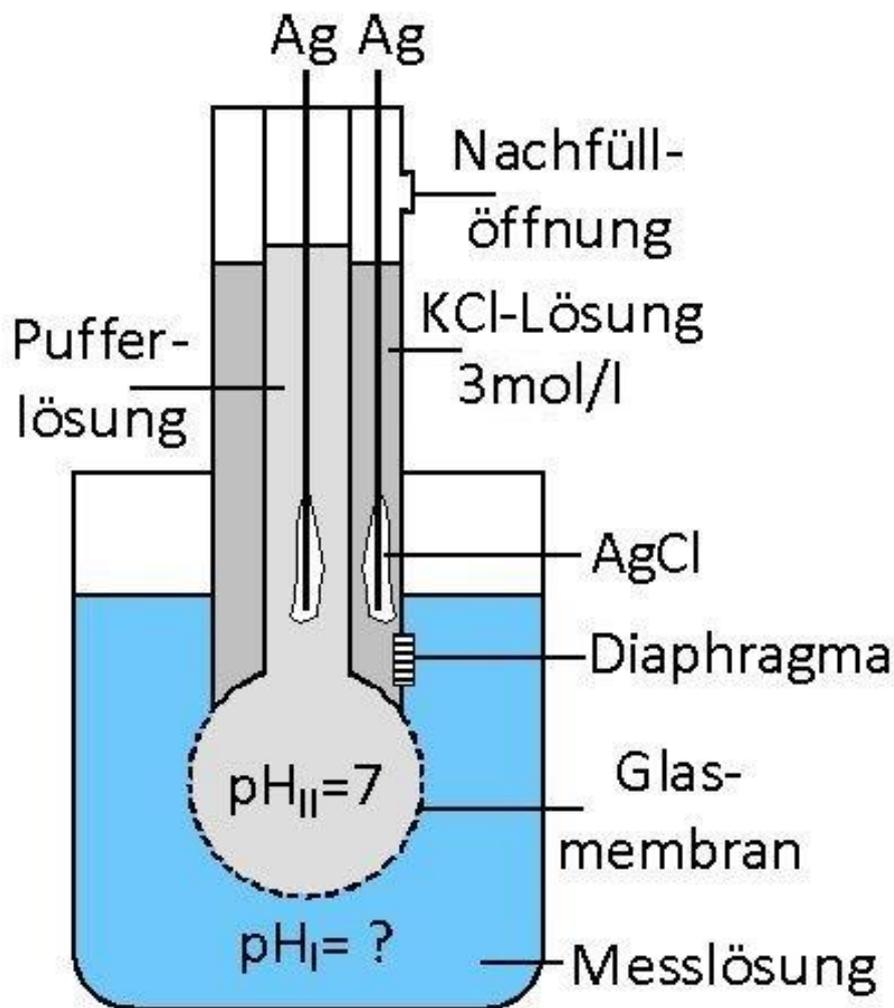


Abb.1: pH-Elektrode

Es handelt sich um ein galvanisches Element, vergleichbar einer Redoxelektrode. (s. Kapitel 3.1). Als Bezugs- und Messelektrode dient ebenfalls eine Ag/AgCl-Elektrode. Die Messelektrode enthält als Ableitelektrode kein Platinblech wie bei der Redoxelektrode, sondern eine weitere Ag/AgCl-Elektrode, so dass zwischen beiden keine zusätzliche Spannung auftritt, die die Messung stören würde. Sie besteht außerdem aus einer Glasmembran, die einen Potentialunter-

schied  $\Delta E$  liefert. Er hängt vom Konzentrationsgefälle an  $H_3O^+$ -Ionen zwischen der Messlösung und dem Innern der Glaselektrode ab und zwar nach der Nernst-Gleichung logarithmisch. Es gilt:

$$\Delta E = E_I - E_{II} = C * \log \frac{[H_3O^+]_I}{[H_3O^+]_{II}}$$

Darin ist C die Konstante in der Nernstchen Gleichung. Sie ist abhängig von der Temperatur und hat bei  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$  einen Wert  $C = 0,058\text{V}$ . Stellt man die Gleichung nach dem Potential  $E_{II}$  an der Ableitelektrode um, so folgt:

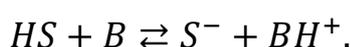
$$\begin{aligned} E_{II} &= E_I - C * \log \frac{[H_3O^+]_I}{[H_3O^+]_{II}} \\ &= E_I + C * \log [H_3O^+]_{II} - C * \log [H_3O^+]_I. \end{aligned}$$

Da die Konzentration der  $H_3O^+$ -Ionen im Innern der Glaselektrode aufgrund der Pufferlösung mit  $\text{pH} = 7$  konstant ist, kann man  $E_I$  und den ersten logarithmischen Faktor zu  $E'$  zusammenfassen. Berücksichtigt man außerdem die Definition des pH-Wertes, so erhält man:

$$E_{II} = E' - C * \log [H_3O^+]_I = E' + C * \text{pH}.$$

Das Potential der Ableitelektrode und damit die Spannung zwischen ihr und der Bezugslektrode hängen linear vom pH-Wert der Messlösung ab, wobei die Faktoren  $E'$  und C durch Eichen der Elektrode bestimmt werden müssen. Dazu taucht man die pH-Elektrode zunächst in eine Pufferlösung bekannten pH-Wertes, z.B.  $\text{pH} = 4$ , speichert diesen Wert im pH-Meter und wiederholt den ganzen Vorgang mit einer Pufferlösung mit z.B.  $\text{pH} = 9$ . Danach sind pH-Elektrode und pH-Meter aufeinander abgestimmt. Da die Glasmembran altert, muss man diesen Vorgang regelmäßig wiederholen, vor allem auch dann, wenn die Elektrode längere Zeit nicht benutzt wurde. Ändert sich die Temperatur der Messlösung, so müsste man die pH-Elektrode ebenfalls neu kalibrieren, da die Konstante C temperaturabhängig ist. Praktisch ist das kaum machbar. Daher sollte man bei pH-Messungen auf eine konstante Temperatur der Lösung achten. Gute pH-Meter messen zusätzlich zum pH-Wert die Temperatur und passen den angezeigten pH-Wert automatisch an.

Säuren sind nach der Definition des schwedischen Chemikers Brönstedt Stoffe, die Protonen abgeben können. Sie sind Protonendonatoren. Basen hingegen sind Stoffe, die Protonen aufnehmen können. Sie sind Protonenakzeptoren. Durch die Abgabe eines Protons wird eine Säure HS zur Base, da das entstehende Säureanion  $S^-$  seinerseits wiederum ein Proton aufnehmen kann. Es ist die korrespondierende Base zur Säure HS. Man spricht von einem korrespondierenden Säure/Base-Paar. Ein solches Paar liegt auch vor, wenn eine Base B ein Proton aufnimmt. Das entstehende Basenkation  $BH^+$  kann seinerseits ein Proton abgeben. Es ist die korrespondierende Säure zur Base B. Da Säure/Base-Reaktionen wie alle Reaktionen umkehrbar sind (s. Kapitel 3.3), stellt sich bei der Reaktion einer Säure HS mit der Base B folgendes Gleichgewicht ein:

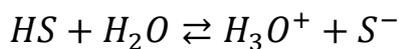


Wendet man auf diese Reaktion das MWG an, so erhält man:

$$K = \frac{[S^-] * [BH^+]}{[HS] * [B]}.$$

Häufig ist Wasser der Reaktionspartner für die Säure bzw. die Base. Dabei nimmt es von der Säure ein Proton auf, bzw. gibt an die Base ein Proton ab. Stoffe, die sowohl Protonendonator als auch Protonenakzeptor sein können, nennt man Ampholyte.

Löst man eine einprotonige Säure mit der allgemeinen Formel HS in Wasser, so spaltet sie  $H^+$ -Ionen ab, die mit Wasser Oxoniumionen  $H_3O^+$  bilden. Außerdem entstehen negative Anionen  $S^-$ . Die Reaktionsgleichung lautet:



Wendet man auf diese Reaktion das Massenwirkungsgesetz an, so gilt:

$$K = \frac{[H_3O^+] * [S^-]}{[HS] * [H_2O]}.$$

Da man meist mit verdünnten wässrigen Lösungen arbeitet, bleibt die Konzentration des Wassers während der Dissoziation praktisch konstant. Sie wird in die Konstante K miteingerechnet. Die neue Konstante wird als Säurekonstante  $K_S$  bezeichnet. Es gilt:

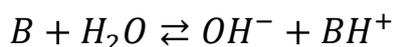
$$K_S = K * [H_2O] = \frac{[H_3O^+] * [S^-]}{[HS]}.$$

Je größer die Säurekonstante, umso stärker dissoziiert die Säure in Wasser, umso stärker ist sie. In Tabellen wird meist der negative Logarithmus der Säurekonstante geführt, der  $pK_S$ -Wert. Er ist definiert als

$$pK_S = -\log K_S.$$

Durch das negative Vorzeichen gilt: Je kleiner der  $pK_S$ -Wert, umso stärker ist die Säure. Auch negative Werte sind möglich (s.u. Tabelle 1).

Löst man eine einprotonige Base mit der allgemeinen Formel B in Wasser, so nimmt sie von einem Wassermolekül ein Proton auf. Es bilden sich Hydroxidionen  $OH^-$  und positiv geladenen Kationen  $BH^+$ . Die Reaktionsgleichung lautet:



Wendet man auf diese Reaktion das Massenwirkungsgesetz an, so gilt:

$$K = \frac{[OH^-] * [BH^+]}{[B] * [H_2O]}.$$

Da man meist mit verdünnten wässrigen Lösungen arbeitet, bleibt die Konzentration des Wassers während der Dissoziation praktisch konstant. Sie wird in die Konstante  $K$  miteingerechnet. Die neue Konstante wird als Basenkonstante  $K_B$  bezeichnet. Es gilt:

$$K_B = K * [H_2O] = \frac{[OH^-] * [BH^+]}{[B]}$$

Je größer die Basenkonstante, umso stärker dissoziiert sie in Wasser, umso stärker ist sie. In Tabellen wird meist der negative Logarithmus geführt, der  $pK_B$ -Wert. Er ist definiert als

$$pK_B = -\log K_B.$$

Durch das negative Vorzeichen gilt: Je kleiner der  $pK_B$ -Wert, umso stärker ist die Base.

Wendet man die Definitionen des  $K_S$  und  $K_B$ -Wertes auf das korrespondierende Säure/Base-Paar HS/S<sup>-</sup> an, so erhält man:

$$K_S = \frac{[H_3O^+] * [S^-]}{[HS]}$$

und

$$K_B = \frac{[OH^-] * [HS]}{[S^-]}.$$

Multipliziert man beide Gleichungen miteinander, so folgt:

$$K_S * K_B = \frac{[H_3O^+] * [S^-]}{[HS]} * \frac{[OH^-] * [HS]}{[S^-]} = [H_3O^+] * [OH^-] = K_W.$$

Bildet man den negativen Logarithmus, so erhält man:

$$-\log K_S + (-\log K_B) = -\log K_W$$

Oder

$$pK_S + pK_B = pK_W = 14.$$

Der  $pK_S$ -Wert einer Säure HS und der  $pK_B$ -Wert der zu ihr korrespondierenden Base S<sup>-</sup> ergeben immer 14, den  $pK_W$ -Wert des Wassers. Das gleiche gilt auch für eine Base B und die zu ihr korrespondierende Säure BH<sup>+</sup>.

Tabelle 1 zeigt die  $pK_S$ - und  $pK_B$ -Werte wichtiger Säure/Base-Paare. Die Werte habe ich verschiedenen Lehrbüchern der Chemie entnommen, wobei die Angaben teilweise stark voneinander abweichen. In diesen Fällen habe ich den Mittelwert aus den Angaben gebildet. Eine Besonderheit habe ich zur Kohlensäure gefunden. In einer Quelle<sup>4)</sup> wird als Fußnote darauf

hingewiesen, dass der in Tabellen geführte Wert  $pK_S = 6,52$  ein effektiver Wert für das System  $\text{CO}_2(\text{aq})/\text{H}_2\text{CO}_3$  sei, der tatsächliche Wert für Kohlensäure  $\text{H}_2\text{CO}_3$  aber  $pK_S = 3,45$  betrage. Eine Erklärung, was effektiv in diesem Zusammenhang bedeutet, wird nicht gegeben.

$pK_S$	Säure	Base	$pK_B$
<b>sehr starke Säuren</b>		<b>sehr schwache Basen</b>	
≈-9	$\text{HClO}_4$	$\text{ClO}_4^-$	≈23
≈-8	$\text{HI}$	$\text{I}^-$	≈22
≈-6	$\text{HBr}$	$\text{Br}^-$	≈20
≈-6	$\text{HCl}$	$\text{Cl}^-$	≈20
≈-3	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{HSO}_4^-$	≈17
-1,32	$\text{HNO}_3$	$\text{NO}_3^-$	15,32
0	$\text{H}_3\text{O}^+$	$\text{H}_2\text{O}$	14
<b>starke Säuren</b>		<b>schwache Basen</b>	
1,92	$\text{HSO}_4^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	12,08
1,96	$\text{H}_2\text{SO}_3$	$\text{HSO}_3^-$	12,04
1,96	$\text{H}_3\text{PO}_4$	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	12,04
2,22	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	11,78
3,14	$\text{HF}$	$\text{F}^-$	10,86
3,35	$\text{HNO}_2$	$\text{NO}_2^-$	10,65
3,75	$\text{HCOOH}$	$\text{HCOO}^-$	10,25
<b>mittelstarke Säuren</b>		<b>mittelstarke Basen</b>	
4,75	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	9,25
4,85	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	9,15
6,52	$\text{H}_2\text{CO}_3$	$\text{HCO}_3^-$	7,48
6,92	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{HS}^-$	7,08
7,12	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	$\text{HPO}_4^{2-}$	6,88
7,25	$\text{HClO}$	$\text{ClO}^-$	6,75
<b>schwache Säuren</b>		<b>starke Basen</b>	
9,25	$\text{NH}_4^+$	$\text{NH}_3$	4,75
9,40	$\text{HCN}$	$\text{CN}^-$	4,60
9,66	$\text{H}_4\text{SiO}_4$	$\text{H}_3\text{SiO}_4^-$	4,34
9,66	$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	$[\text{Zn}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$	4,34
10,40	$\text{HCO}_3^-$	$\text{CO}_3^{2-}$	3,60
11,62	$\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{HO}_2^-$	2,38
11,66	$\text{H}_3\text{SiO}_4^-$	$\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$	2,34
12,32	$\text{HPO}_4^{2-}$	$\text{PO}_4^{3-}$	1,68
12,9	$\text{HS}^-$	$\text{S}^{2-}$	1,1
<b>sehr schwache Säuren</b>		<b>sehr starke Basen</b>	
14	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{OH}^-$	0
≈23	$\text{NH}_3$	$\text{NH}_2^-$	≈-9
≈24	$\text{OH}^-$	$\text{O}^{2-}$	≈-10
≈40	$\text{H}_2$	$\text{H}^-$	≈-26

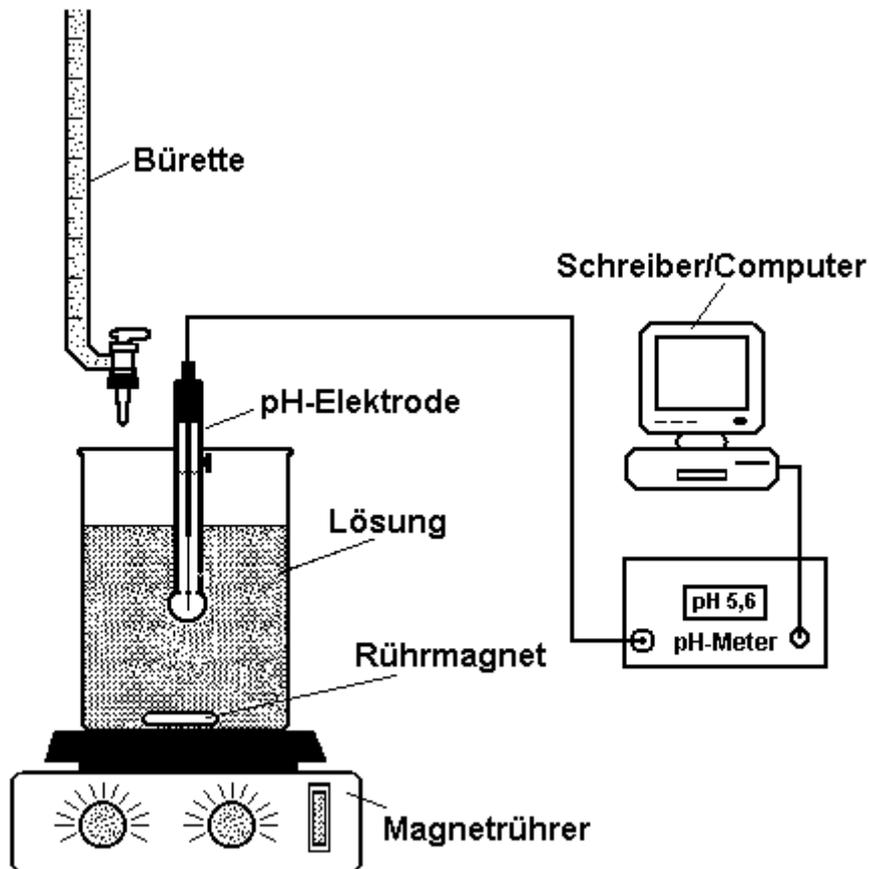
Tabelle 1:  $pK_S$ -Werte wichtiger Säure/Base-Paare

## 4. Demonstrationsversuche

### 4.1 Säure/Base-Reaktionen

#### 4.1.1 Versuchsaufbau

Abb. 1 zeigt den erforderlichen Versuchsaufbau.



**Abb.1 Versuchsaufbau für Säure/Base-Titrationen**

Man benötigt folgende Geräte:

- 1) ein Becherglas mit 250 ml Inhalt,
- 2) eine Bürette,
- 3) einen Magnetrührer,
- 4) eine pH-Elektrode,
- 5) ein pH-Meter mit analogem Schreiberausgang,
- 6) einen Schreiber oder Computer.

Diese Geräte sollten in jeder gut sortierten Chemiesammlung zu finden sein. Statt eines Magnetrührers kann man natürlich auch einen mit Pressluft betriebenen Rührer benutzen. Er sollte nur gewährleisten, dass die pH-Elektrode beim Rühren stets ganz umspült wird.

Bei der Durchführung der Experimente sollte man folgende Punkte beachten. Man baut zunächst den Versuch gemäß Abb. 1 auf. Dann ermittelt man mit zwei Eichlösungen die Span-

nung am Ausgang des pH-Meters pro pH-Wert. Diesen Wert benötigt man, um den passenden Spannungsbereich des Schreibers bzw. Computers wählen zu können. Bei manchen pH-Metern ist dieser Wert am Schreiber Ausgang bereits angegeben. Dann kann man sich die Eichung natürlich sparen. Da bei allen hier vorgestellten Säure/Base-Titrationen ein pH-Bereich von maximal 12 Einheiten überstrichen wird, kann man sich die Spannungsdifferenz, die am Ausgang maximal auftreten kann, selbst ausrechnen und die Empfindlichkeit des Schreibers/Computers entsprechend einstellen. Auch die zeitliche Dauer der Titration sollte man vorher näherungsweise abschätzen. Hat man die Bürette so eingestellt, dass in  $t = 10 \text{ s}$   $V = 1 \text{ ml}$  ausläuft, so benötigt man für die Zugabe von 20 ml Titer ca. 200 s. Damit die Kurve nicht zu stark auseinander gezogen wird, wäre dann ein Papiervorschub von 5 cm/min sinnvoll. Die Kurve wäre

$$d = 200\text{s} * \frac{5\text{cm}}{60\text{s}} = 16,7 \text{ cm}$$

breit. Das entspricht in etwa dem Bereich, der auf einer DIN-A4-Seite normalerweise beschrieben wird. Hat man die Bürette wie gerade beschrieben eingestellt, so verschließt man sie mit einem Stopfen. Diese Prozedur kann man sich ersparen, wenn man eine Steady-Flow-Bürette besitzt. Aber solche Büretten sind nach meiner Erfahrung nur in wenigen Sammlungen vorhanden. Anschließend pipettiert man die zu titrierende Lösung ins Becherglas, bringt die Bürette mit dem Ausfluss über das Becherglas und schaltet den Rührer und sofern noch nicht geschehen das pH-Meter und den Schreiber/Computer ein. Dann entfernt man den Stopfen aus der Bürette. Nach Zufluss der gewünschten Titermenge schließt man den Hahn der Bürette, lässt den Schreiber bzw. Computer noch kurz laufen und stoppt den Papiervorschub bzw. die Messwertaufnahme durch den Computer.

In der beschriebenen Art und Weise habe ich einen Teil der im folgenden Kapitel vorgestellten Messkurven aufgenommen. Die Originalkurven habe ich anschließend mit einem Scanner eingelese und sie der besseren Übersichtlichkeit wegen mit Hilfe eines Grafikprogramms mit einem passenden Koordinatensystems versehen, mit pH-Einheiten auf der y-Achse statt Spannungen und Volumenangaben statt Zeiten auf der x-Achse. So lassen sich die Kurven einfacher und schneller von den Schülerinnen und Schülern auswerten. Sie eignen sich hervorragend als Arbeitsmaterial für Übungsaufgaben und Klausuren.

Besitzt das pH-Meter keinen Schreiber- bzw. Computerausgang, so kann man die Versuche ohne Computer bzw. Schreiber wie folgt durchführen. Man titriert in ml-Schritten, rührt nach jeder Zugabe um, liest den Messwert ab und trägt ihn eine Tabelle ein. Am Ende der Titration stellt man die Messwerte mit Excel grafisch dar. Einige der vorgestellten Versuche habe ich mit dieser Versuchsvariante aufgenommen. Die nachträgliche Bearbeitung mit einem Grafikprogramm entfällt.

Besitzt man einen Klassensatz digitaler Messwerterfassungssysteme wie z.B. cassy mobile, so können die Schülerinnen und Schüler beide Varianten ohne Zusatzgeräte durchführen und die Messergebnisse direkt in den Geräten auswerten. Wie man dabei vorgeht, stelle ich in Kapitel 5 vor. Welche Variante man anwendet, hängt von der Ausstattung der Schule ab.

## 4.1.2 Versuche

### Versuch 1: Salzsäure mit Natronlauge

#### **Aufbau:**

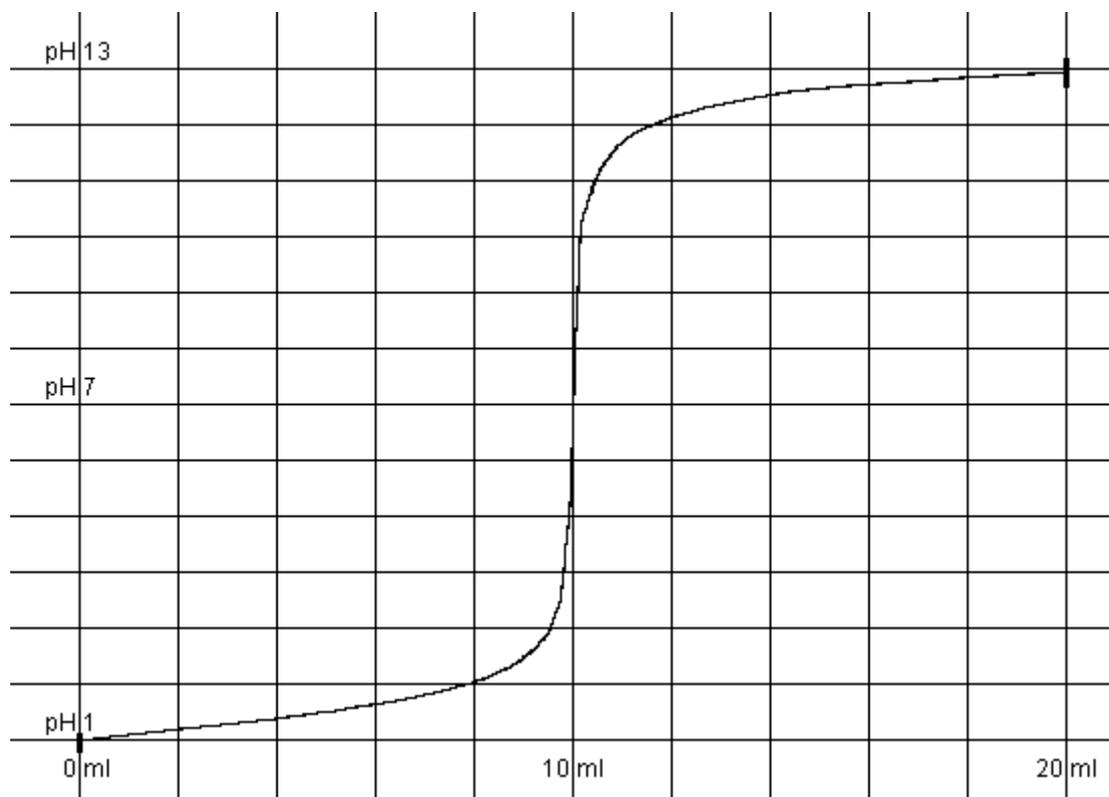
Man benutzt den Versuchsaufbau nach Abb. 1 aus Kapitel 4.1.1.

#### **Durchführung:**

Man baut den Versuch auf, legt im Becherglas  $V = 100$  ml Salzsäure ( $c$ , ätzend) der Konzentration  $c = 0,1$  mol/l vor und setzt zwei Tropfen Phenolphthalein-Lösung zu. Man füllt die Bürette mit Natronlauge ( $c$ , ätzend) der Konzentration  $c = 1$  mol/l. Man titriert wie oben beschrieben mit  $V = 20$  ml Natronlauge.

#### **Ergebnis:**

Man erhält die Kurve in Abb. 1. Am Äquivalenzpunkt schlägt der Indikator von farblos nach rotviolett um und es wurden  $V = 10$  ml Natronlauge verbraucht.



**Abb.1: Experimentelle Kurve: Titration von Salzsäure mit Natronlauge**

#### **Auswertung:**

Der Kurvenverlauf lässt sich wie folgt qualitativ erklären. Salzsäure ist eine sehr starke Säure. Sie dissoziiert vollständig. Da sie zu Beginn in einer Konzentration von  $c = 0,1$  mol/l vorliegt, beträgt der pH-Wert

$$pH = -\log(0,1) = 1.$$

Durch die Zugabe der Lauge reagieren die  $H^+$ -Ionen der Säure mit den  $OH^-$ -Ionen der Lauge nach und nach zu neutralem Wasser. Ihre Konzentration sinkt. Der pH-Wert steigt relativ gleichmäßig an. Die aus der Dissoziation des Wassers freigesetzten  $H^+$ -Ionen können dabei vernachlässigt werden, da ihre Menge im Vergleich zu den aus der Säure stammenden  $H^+$ -

Ionen sehr klein ist. Erst in der Nähe des Äquivalenzpunktes kommen sie ins Spiel, wenn alle  $H^+$ -Ionen der Säure neutralisiert sind. Dann werden  $H^+$ -Ionen nur noch durch Dissoziation von Wassermolekülen gebildet. Die Konzentration der  $H^+$ -Ionen sinkt somit in der Nähe des Äquivalenzpunktes schlagartig auf die  $H^+$ -Konzentration in reinem Wasser von

$$c = 1 * 10^{-7} \text{ mol/l.}$$

Damit liegt am Äquivalenzpunkt ein pH-Wert von

$$pH = -\log(1 * 10^{-7}) = 7$$

vor. Dabei spielt das im Wasser gelöste Kochsalz keine Rolle, da es in Wasser weder  $H^+$ -Ionen noch  $OH^-$ -Ionen in nennenswerter Menge freisetzt. Die  $H^+$ -Ionen des reinen Wassers geben jedoch nur für kurze Zeit den Ton an. 1 ml Lauge genügt, um eine sehr viel höhere Konzentration an  $OH^-$ -Ionen einzustellen als sie in reinem Wasser vorliegt. Darin beträgt sie genauso wie die  $H^+$ -Konzentration

$$c = 1 * 10^{-7} \text{ mol/l.}$$

Diese erhöhte  $OH^-$ -Konzentration drückt aufgrund des MWGs die  $H^+$ -Konzentration weit unter den Wert, der in reinem Wasser herrscht. Der pH-Wert steigt weiter. Durch weitere Zugabe an Lauge erhöht sich die  $OH^-$ -Konzentration immer mehr und die  $H^+$ -Konzentration sinkt entsprechend. Da die Zugabe in etwa gleichmäßig erfolgt, nimmt auch der pH-Wert kurz nach dem Äquivalenzpunkt relativ gleichmäßig zu, wenn auch nur langsam, da er nicht linear, sondern logarithmisch von der  $H^+$  Konzentration abhängt.

Diese qualitative Deutung lässt sich mit Hilfe des MWGs auch quantitativ wie folgt beweisen. Da die Säure und die Lauge als sehr starke Säure bzw. Lauge praktisch vollständig dissoziieren, ist für die Beschreibung das Dissoziationsgleichgewicht des Wassers von entscheidender Bedeutung, da sich die Konzentrationen der  $H^+$ - und  $OH^-$ -Ionen im Wasser gemäß dieses Gleichgewichtes einstellen. Setzt man darin die Gleichgewichtskonzentration der  $H^+$ -Ionen gleich  $x$ , so gilt

$$[H^+] = x$$

und

$$[OH^-] = c(OH^-) - (c(H^+) - x).$$

Das Dissoziationsgleichgewicht lautet somit:

$$K_W = [H^+] * [OH^-] = x * (c(OH^-) - (c(H^+) - x)) \quad (1)$$

Darin sind  $c(OH^-)$  und  $c(H^+)$  die Anfangskonzentrationen der betreffenden Ionen und  $[H^+]$  und  $[OH^-]$  jeweils die momentanen Gleichgewichtskonzentrationen. Dabei ändert sich  $c(OH^-)$  durch die fortlaufende Zugabe von NaOH ständig. Von diesen zugegebenen  $OH^-$ -Ionen bleiben nach der Reaktion noch die übrig, die nicht mit  $H^+$ -Ionen zu Wasser reagiert haben. Daher muss man von der Anfangskonzentration der  $OH^-$ -Ionen die Konzentration der  $H^+$ -Ionen

abziehen, die zu Wasser geworden sind, da die beiden Ionen im Verhältnis 1:1 miteinander reagieren. Die Konzentration der umgesetzten  $H^+$ -Ionen ist aber gleich der anfänglichen Konzentration der  $H^+$ -Ionen abzüglich der noch vorhandenen Gleichgewichtskonzentration. Die quadratische Gleichung 1 kann man mit der bekannten pq-Formel

$$x_{1,2} = -\frac{p}{2} \pm \sqrt{\frac{p^2}{4} - q}$$

lösen mit

$$p = c(OH^-) - c(H^+)$$

$$q = -K_W \quad (2).$$

Nur das positive Vorzeichen vor der Wurzel liefert ein chemisch sinnvolles Ergebnis. Die jeweilige Anfangskonzentration der  $OH^-$ -Ionen errechnet sich wie folgt:

$$c(OH^-) = \frac{c_0(OH^-) * V(OH^-)}{V_{ges}} = \frac{1 \text{ mol/l} * V(OH^-)}{0,1 \text{ l} + V(OH^-)}$$

Darin ist  $V_{ges}$  das gesamte Volumen der Lösung, das man nach der Zugabe der  $OH^-$ -Ionen jeweils erhält und  $c_0(OH^-)$  die ursprüngliche Konzentration der zugesetzten Natronlauge. Um die pq-Formel mit den Werten aus (2) lösen zu können, benötigt man noch die jeweilige Konzentration  $c(H^+)$  der  $H^+$ -Ionen. Zu Beginn beträgt sie

$$c_0(H^+) = 0,1 \text{ mol/l}.$$

Diese ursprüngliche Konzentration wird während der Titration durch die zugesetzte Natronlauge genauso wie die Natronlauge selbst verdünnt, so dass sie sich stetig ändert. Es gilt somit nach der Zugabe von  $V(OH^-)$ :

$$c(H^+) = \frac{0,1 \text{ mol/l} * 0,1 \text{ l}}{0,1 \text{ l} + V(OH^-)}$$

Mit Hilfe der beiden Konzentrationsangaben  $c(H^+)$  und  $c(OH^-)$  und dem Wert

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

kann man mit der pq-Formel und den Werten aus 2 für jeden beliebigen Zeitpunkt  $x$  errechnen. Der Wert für  $x$  wird im letzten Rechenschritt benutzt, um den pH-Wert zu irgendeinem Zeitpunkt zu ermitteln. Es gilt:

$$pH = -\log[H^+] = -\log x.$$

Damit hat man alle Informationen zur Verfügung, um den Titrationsvorgang z. B. mit Excel rechnerisch und grafisch auswerten zu können. Man erhält so die Kurve in Abb. 2.

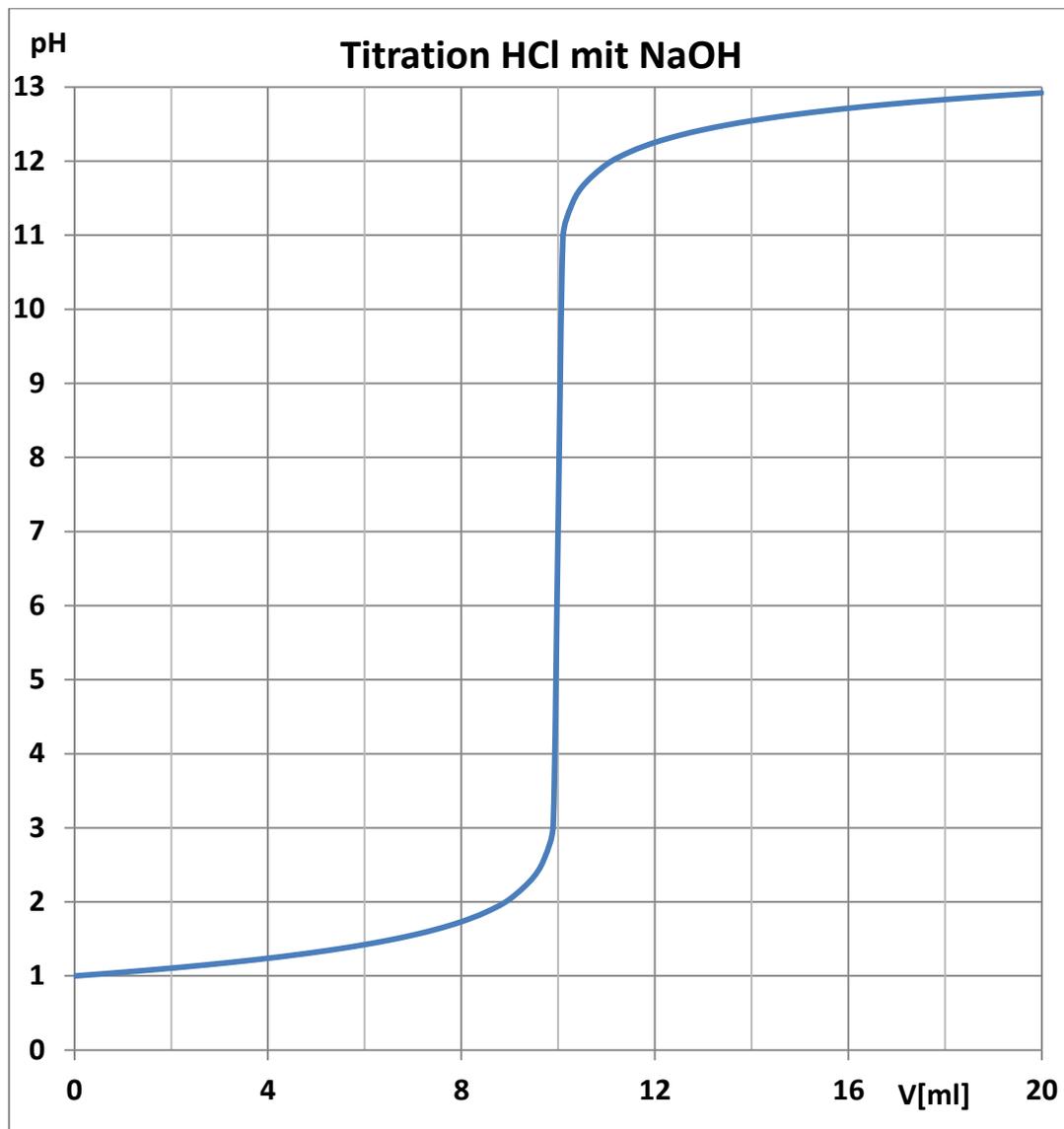


Abb.2: Theoretische Kurve: Titration von Salzsäure mit Natronlauge

V[ml]	pH(th)	pH(exp)
0	1,0	1,0
2	1,11	1,2
4	1,24	1,3
6	1,42	1,6
8	1,73	2,0
10	7,00	7,0
12	12,25	12,1
14	12,55	12,5
16	12,71	12,8
18	12,83	12,9
20	12,92	12,95

Tabelle 1: Titration von Salzsäure mit Natronlauge

Die theoretische und die experimentelle Kurve ähneln sich in ihrem grundsätzlichen Verlauf sehr. Vergleicht man die experimentell bzw. theoretisch ermittelten pH-Werte für einige ausgewählte Punkte miteinander, so erhält man Tabelle 1. Man erkennt, dass die berechneten und gemessenen Werte recht gut übereinstimmen.

### **Versuch 2: Ammoniak mit Salzsäure**

#### **Aufbau:**

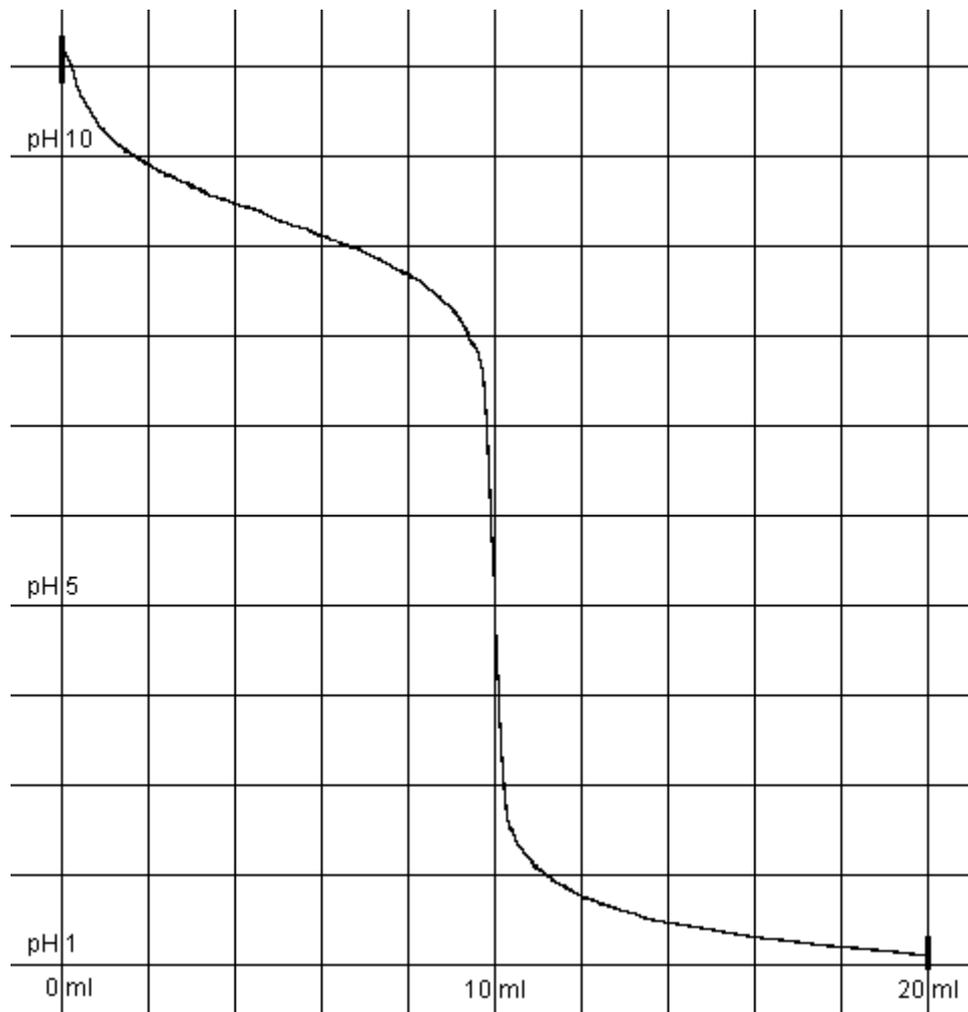
Man benutzt den Versuchsaufbau nach Abb. 1 aus Kapitel 4.1.1.

#### **Durchführung:**

Man baut den Versuch auf, legt im Becherglas  $V = 100$  ml Ammoniaklösung ( $c$ , ätzend) der Konzentration  $c = 0,1$  mol/l vor und setzt zwei Tropfen Phenolphthalein-Lösung zu. Man füllt die Bürette mit Salzsäure ( $c$ , ätzend) der Konzentration  $c = 1$  mol/l. Man titriert wie oben beschrieben mit  $V = 20$  ml Salzsäure.

#### **Ergebnis:**

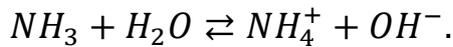
Man erhält die Kurve in Abb. 1. Am Äquivalenzpunkt schlägt der Indikator von rotviolett nach farblos um und es wurden  $V = 10$  ml Salzsäure verbraucht.



**Abb.1: Experimentelle Kurve: Titration von Ammoniak mit Salzsäure**

**Auswertung:**

Der Kurvenverlauf lässt sich qualitativ wie folgt erklären. Ammoniak ist eine schwache Lauge. Sie dissoziiert in Wasser nur zu einem geringen Teil gemäß der folgenden Reaktionsgleichung



Das Massenwirkungsgesetz lautet:

$$K_B = \frac{[\text{NH}_4^+] * [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

wobei die Konzentration des Wassers als konstant vorausgesetzt wird und in die MWG-Konstante  $K_B$  mit eingerechnet werden kann. Die Konzentration der  $\text{OH}^-$ -Ionen zu Beginn der Titration lässt sich bei bekanntem  $K_B$ -Wert aus der Anfangskonzentration des Ammoniaks  $c_0(\text{NH}_3)$  wie folgt berechnen:

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &= [\text{NH}_4^+] \\ &= \sqrt{K_B * c_0(\text{NH}_3)} \\ &= \sqrt{1,78 * 10^{-5} \text{ mol/l} * 0,1 \text{ mol/l}} \\ &= 1,33 * 10^{-3} \text{ mol/l}, \end{aligned}$$

wobei man näherungsweise annehmen darf, dass die Gleichgewichtskonzentration des Ammoniaks gleich der Ausgangskonzentration ist, weil Ammoniak nur wenig dissoziiert. Der  $p\text{OH}$ -Wert beträgt damit

$$p\text{OH} = -\log[\text{OH}^-] = 2,88$$

Für den  $\text{pH}$ -Wert gilt somit

$$p\text{H} = 14 - p\text{OH} = 11,12.$$

Da die Konzentration von  $\text{NH}_4^+$  gleich der Konzentration von  $\text{OH}^-$  ist und beide zu Beginn nur  $1,33 * 10^{-3} \text{ mol/l}$  betragen, sind nur wenige Ammoniakmoleküle dissoziiert, so dass die obige Annahme näherungsweise gerechtfertigt ist. Wird jetzt Salzsäure zugegeben, so werden die wenigen  $\text{OH}^-$ -Ionen als Wassermoleküle gebunden. Dadurch sinkt ihre Konzentration und der  $\text{pH}$ -Wert nimmt schlagartig ab. Das hat zur Folge, dass Ammoniakmoleküle vermehrt mit Wassermolekülen reagieren, so dass die Konzentration an  $\text{NH}_4^+$ -Ionen relativ zum Ausgangswert rasch ansteigt. Gleichzeitig fällt die Konzentration an Ammoniak. Bei weiterer Zugabe von Salzsäure ändert sich das Verhältnis von  $\text{NH}_3$  zu  $\text{NH}_4^+$  nur wenig, da fast nur noch die von den  $\text{H}^+$ -Ionen gebundenen  $\text{OH}^-$ -Ionen durch neue ersetzt werden. Somit sinkt der  $\text{pH}$ -Wert nur noch verhältnismäßig geringfügig. In der Nähe des Äquivalenzpunktes kommt das Dissoziationsgleichgewicht des Wassers mit ins Spiel. Allerdings fällt der  $\text{pH}$ -Wert am Äquivalenzpunkt nicht auf  $\text{pH} = 7$ , sondern bis auf  $\text{pH} = 5$ , da kein reines Wasser vorliegt, sondern eine wässrige Lösung von  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Dieses löst sich im Wasser in Form von Ionen, wobei die

$\text{NH}_4^+$ -Ionen als konjugierte Säure der schwachen Lauge  $\text{NH}_3$  ihrerseits ein wenig dissoziieren und dabei  $\text{H}^+$ -Ionen freisetzen. Diese senken den pH-Wert unter  $\text{pH} = 7$ . Im weiteren Verlauf sind diese  $\text{H}^+$ -Ionen jedoch von geringer Bedeutung, da der Überschuss an Salzsäure ungleich mehr  $\text{H}^+$ -Ionen freisetzt und somit den pH-Wert drastisch absinken lässt. Für den pH-Wert sind offensichtlich zwei Gleichgewichte verantwortlich, die sich in der Lösung während der Titration jeweils neu einstellen und zwar:

- 1) das Dissoziationsgleichgewicht des Wassers und
- 2) das Dissoziationsgleichgewicht des Ammoniaks.

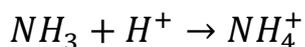
Mit Hilfe dieser beiden Gleichgewichte lässt sich die Reaktion daher quantitativ beschreiben. Die betreffenden MWG's lauten:

$$K_W = [\text{H}^+] * [\text{OH}^-] \quad (1)$$

und

$$K_B = \frac{[\text{NH}_4^+] * [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \quad (2).$$

Gesucht ist die Gleichgewichtskonzentration an  $[\text{H}^+]$ , da sie den pH-Wert der Lösung bestimmt. Und der wird während der Reaktion ständig gemessen. Es ist daher sinnvoll, diese Konzentration gleich  $x$  zu setzen. Ferner ergibt sich aus der Reaktionsgleichung



dass die sich einstellende Gleichgewichtskonzentration der Ammoniumionen  $[\text{NH}_4^+]$  gleich der verbrauchten Konzentration an  $\text{H}^+$ -Ionen ist. Diese wiederum ergibt sich aus der ursprünglichen Konzentration  $c(\text{H}^+)$  der  $\text{H}^+$ -Ionen abzüglich ihrer Gleichgewichtskonzentration  $[\text{H}^+]$ . Ferner ist die Gleichgewichtskonzentration von Ammoniak  $[\text{NH}_3]$  gleich seiner Anfangskonzentration  $c(\text{NH}_3)$  minus der umgesetzten Menge an Ammoniak. Letztere wiederum ist identisch mit der Konzentration der gebildeten Ammoniumionen. Dabei wird jeweils die zusätzliche Eigendissoziation des Ammoniaks vernachlässigt, da sonst die Berechnungen zu kompliziert würden. Es gelten insgesamt folgende Beziehungen:

$$[\text{H}^+] = x$$

$$\begin{aligned} [\text{NH}_4^+] &= c(\text{H}^+) - [\text{H}^+] \\ &= c(\text{H}^+) - x \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [\text{NH}_3] &= c(\text{NH}_3) - [\text{NH}_4^+] \\ &= c(\text{NH}_3) - (c(\text{H}^+) - x). \end{aligned}$$

Aus Gleichung (1) folgt:

$$[OH^-] = \frac{K_W}{[H^+]}$$

Berücksichtigt man diese Überlegung in den obigen Konzentrationsangaben und setzt sie in Gleichung (2) ein, so folgt:

$$K_B = \frac{K_W * (c(H^+) - x)}{x * (c(NH_3) - c(H^+) + x)} \quad (3).$$

Es liegt eine quadratische Gleichung vor, die sich mit der bekannten pq-Formel lösen lässt (s. Versuch 1). In diesem Fall haben p und q folgende Werte:

$$p = \frac{K_W - K_B * (c(H^+) - c(NH_3))}{K_B}$$

$$q = -\frac{K_W * c(H^+)}{K_B} \quad (4).$$

Nur das positive Vorzeichen vor der Wurzel in der pq-Formel liefert ein chemisch sinnvolles Ergebnis. Um x zu jedem Zeitpunkt berechnen zu können, benötigt man die jeweiligen Anfangskonzentrationen  $c(H^+)$  und  $c(NH_3)$ . Sie ändern sich während der Titration laufend, da mit HCl titriert wird, wodurch sich das Volumen der Lösung stetig erhöht. Die momentane Anfangskonzentration der  $H^+$ -Ionen errechnet sich wie folgt:

$$c(H^+) = \frac{c_0(H^+) * V(H^+)}{V_{ges}} = \frac{1\text{mol/l} * V(H^+)}{0,1\text{l} + V(H^+)}$$

Darin ist  $V_{ges}$  das gesamte Volumen der Lösung, das man nach der Zugabe der  $H^+$ -Ionen jeweils erhält und  $c_0(H^+)$  die ursprüngliche Konzentration der zugesetzten Salzsäure. Es fehlt noch die jeweilige Anfangskonzentration  $c(NH_3)$  des Ammoniaks, um die pq-Formel mit den Werten aus (4) lösen zu können. Zu Beginn beträgt sie

$$c_0(NH_3) = 0,1\text{mol/l}.$$

Diese ursprüngliche Konzentration wird während der Titration durch die zugesetzte Salzsäure genauso wie die Salzsäure selbst verdünnt, so dass sie sich stetig ändert. Es gilt nach der Zugabe von  $V(H^+)$ :

$$c(NH_3) = \frac{0,1\text{mol/l} * 0,1\text{l}}{0,1\text{l} + V(H^+)}$$

Mit Hilfe der beiden Konzentrationsangaben  $c(NH_3)$  und  $c(H^+)$  und den Werten

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

$$K_B = 1,78 * 10^{-5} \text{ mol/l}$$

kann man für jeden beliebigen Zeitpunkt gemäß der pq-Formel und den Daten aus (4)  $x$  errechnen. Der Wert für  $x$  wird im letzten Rechenschritt benutzt, um den pH-Wert zu ermitteln. Es gilt:

$$pH = -\log[H^+] = -\log x.$$

Damit hat man alle Informationen zur Verfügung, um den Titrationsvorgang z. B. mit Excel rechnerisch und grafisch auswerten zu können. Man erhält die Kurve in Abb. 2.

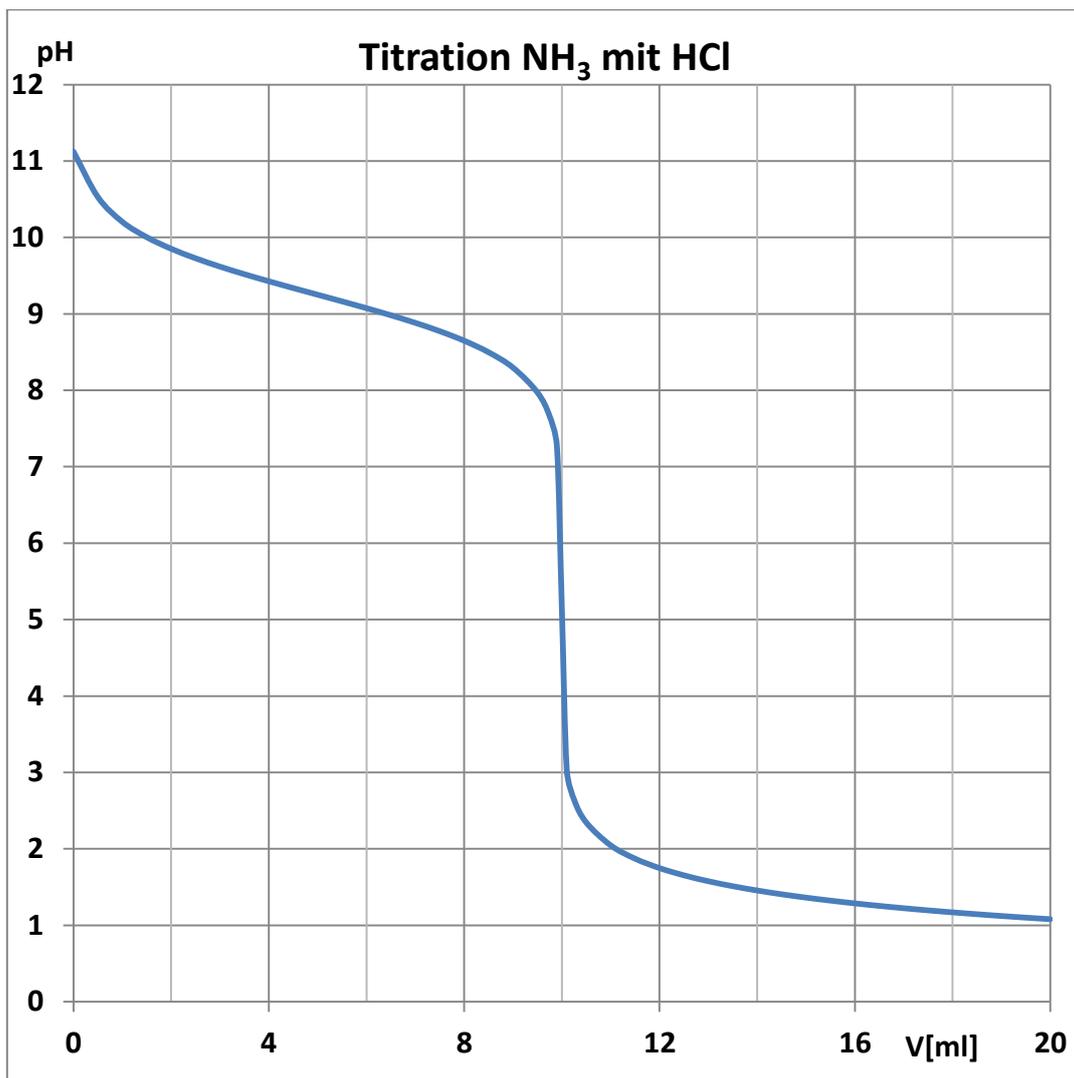


Abb.2: Theoretische Kurve: Titration von Ammoniak mit Salzsäure

Dabei muss man noch beachten, dass die Gleichung (3) keinen pH-Wert für den Zeitpunkt liefert, an dem noch keine Salzsäure zugesetzt wurde. Dann ist  $c(H^+) = 0 \text{ mol/l}$ . Das hätte zur Folge, dass man in Gleichung (4) für  $x$  den Wert 0 erhielte. Diesen pH-Wert errechnet man daher näherungsweise mit Hilfe des Dissoziationsgleichgewichtes des Ammoniaks, wie weiter oben gezeigt wurde. Bei der Ableitung der Parameter  $p$  und  $q$  in (4) wurde wie oben erwähnt die Eigendissoziation des Ammoniaks außer Acht gelassen, um sie nicht unnötig kom-

pliziert zu machen. Daher kann die pq-Formel (3) zu Beginn der Titration keine sinnvolle Lösung liefern, da zu diesem Zeitpunkt der pH-Wert durch die Eigendissoziation bestimmt wird. Beide Kurven ähneln sich in ihrem grundsätzlichen Verlauf sehr. Vergleicht man die experimentell bzw. theoretisch ermittelten pH-Werte für einige ausgewählte Punkte miteinander, so erhält man Tabelle 1. Man erkennt, dass die gemessenen und berechneten Werte sehr gut übereinstimmen.

V[ml]	pH(th)	pH(exp)
0	11,12	11,1
2	9,85	9,9
4	9,43	9,5
6	9,07	9,1
8	8,65	8,7
10	5,15	5,0
12	1,75	1,8
14	1,45	1,5
16	1,29	1,3
18	1,17	1,2
20	1,08	1,1

**Tabelle 1: Titration von Ammoniak mit Salzsäure**

### **Versuch 3: Essigsäure mit Natronlauge**

#### **Aufbau:**

Man benutzt den Versuchsaufbau nach Abb. 1 aus Kapitel 4.1.1.

#### **Durchführung:**

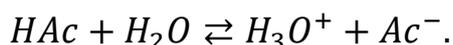
Man baut den Versuch auf, legt im Becherglas  $V = 100$  ml Essigsäure ( $c$ , ätzend) der Konzentration  $c = 0,1$  mol/l vor und setzt zwei Tropfen Phenolphthalein-Lösung zu. Man füllt die Burette mit Natronlauge ( $c$ , ätzend) der Konzentration  $c = 1$  mol/l. Man titriert wie oben beschrieben mit  $V = 20$  ml Natronlauge.

#### **Ergebnis:**

Man erhält die Kurve in Abb. 1. Am Äquivalenzpunkt schlägt der Indikator von farblos nach rotviolett um und es wurden  $V = 10$  ml Natronlauge verbraucht.

#### **Auswertung:**

Der Kurvenverlauf lässt sich qualitativ ähnlich wie in Versuch 2 erklären. Nur liegt hier zu Beginn die Essigsäure HAc als schwache Säure vor. Sie dissoziiert in Wasser nur zu einem geringen Teil gemäß der folgenden Reaktionsgleichung



Das Massenwirkungsgesetz lautet:

$$K_S = \frac{[H_3O^+] * [Ac^-]}{[HAc]}$$

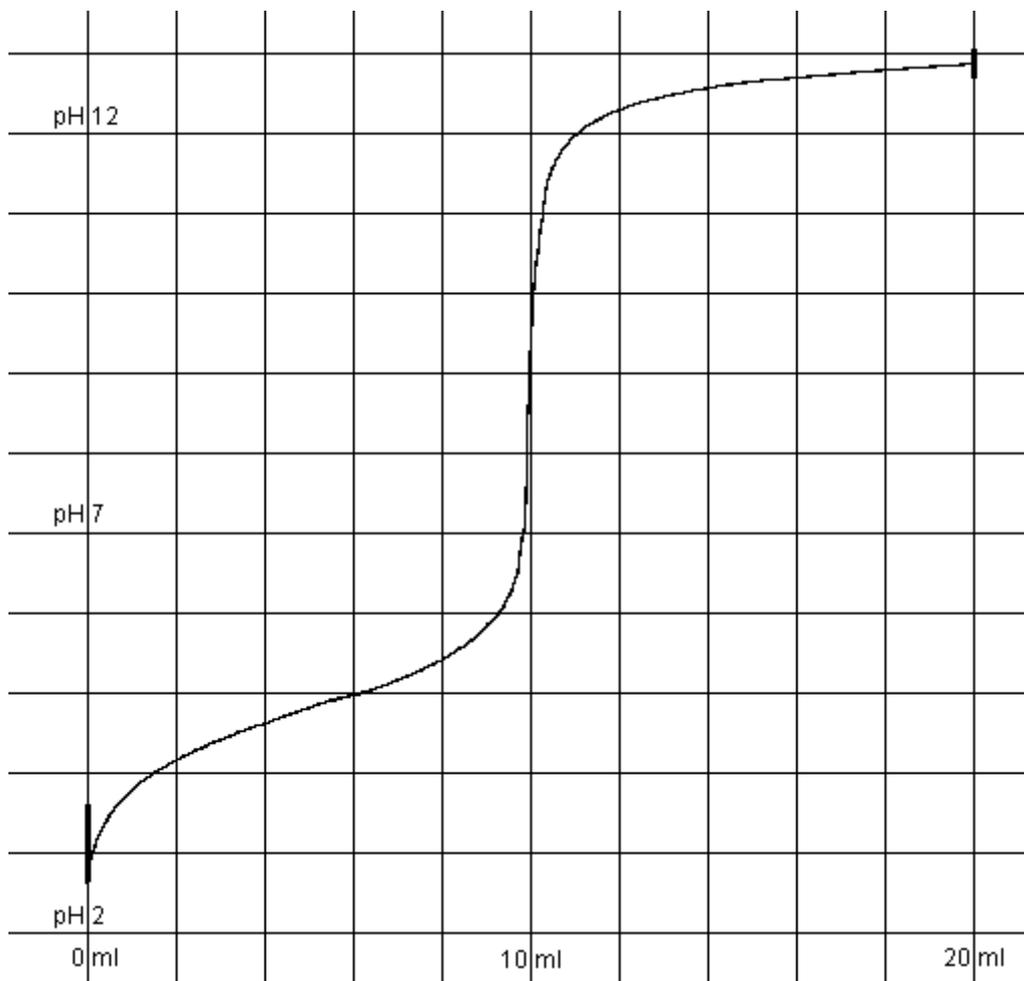
wobei die Konzentration des Wassers als konstant vorausgesetzt wird und in die MWG-Konstante  $K_S$  mit eingerechnet werden kann. Außerdem benutze ich bei den weiteren Überlegungen der Einfachheit halber  $H^+$  statt  $H_3O^+$ . Die Konzentration der  $H^+$ -Ionen zu Beginn der

Titration lässt sich bei bekanntem  $K_S$ -Wert aus der Anfangskonzentration der Essigsäure  $c_0(\text{HAc})$  wie folgt berechnen:

$$\begin{aligned}
 [H^+] &= [Ac^-] \\
 &= \sqrt{K_S * c_0(\text{HAc})} \\
 &= \sqrt{1,78 * 10^{-5} \text{ mol/l} * 0,1 \text{ mol/l}} \\
 &= 1,33 * 10^{-3} \text{ mol/l},
 \end{aligned}$$

wobei man näherungsweise annehmen darf, dass die Gleichgewichtskonzentration der Essigsäure gleich der Ausgangskonzentration ist, weil Essigsäure nur wenig dissoziiert. Der pH-Wert der Anfangslösung beträgt folglich

$$pH = -\log[H^+] = 2,88.$$



**Abb.1: Experimentelle Kurve: Titration von Essigsäure mit Natronlauge**

Da die Konzentration von  $Ac^-$  gleich der Konzentration von  $H^+$  ist und beide zu Beginn nur  $1,33 * 10^{-3} \text{ mol/l}$  betragen, sind in der Tat nur wenige Essigsäuremoleküle dissoziiert, so dass die obige Annahme näherungsweise gerechtfertigt ist. Wird jetzt Natronlauge zugegeben, so

werden die  $H^+$ -Ionen als Wassermoleküle gebunden. Dadurch sinkt ihre Konzentration und der pH-Wert steigt schlagartig stark ab. Das hat zur Folge, dass Essigsäuremoleküle vermehrt mit Wassermolekülen reagieren, so dass die Konzentration an  $Ac^-$ -Ionen relativ zum Ausgangswert sehr rasch ansteigt. Gleichzeitig fällt die Konzentration an Essigsäure. Bei weiterer Zugabe von Natronlauge ändert sich das Verhältnis von  $HAc$  zu  $Ac^-$  nur wenig, da fast nur noch die von den  $OH^-$ -Ionen gebundenen  $H^+$ -Ionen durch neue ersetzt werden. Somit steigt auch der pH-Wert nur verhältnismäßig geringfügig. In der Nähe des Äquivalenzpunktes kommt das Dissoziationsgleichgewicht des Wassers mit ins Spiel. Allerdings steigt der pH-Wert am Äquivalenzpunkt nicht nur auf  $pH = 7$  an, sondern auf  $pH = 9$ , da kein reines Wasser vorliegt, sondern eine wässrige Lösung von Natriumacetat. Dieses löst sich im Wasser in Form von Ionen, wobei die  $Ac^-$ -Ionen als konjugierte Base der schwachen Säure  $HAc$  ihrerseits ein wenig dissoziieren und dabei  $OH^-$ -Ionen freisetzen. Diese lassen den pH-Wert über  $pH = 7$  steigen. Im weiteren Verlauf sind diese  $OH^-$ -Ionen jedoch von geringer Bedeutung, da der Überschuss an Natronlauge ungleich mehr  $OH^-$ -Ionen freisetzt und somit den pH-Wert drastisch steigen lässt. Für den pH-Wert sind offensichtlich zwei Gleichgewichte verantwortlich, die sich in der Lösung während der Titration jeweils neu einstellen und zwar:

- 1) das Dissoziationsgleichgewicht des Wassers und
- 2) das Dissoziationsgleichgewicht der Essigsäure.

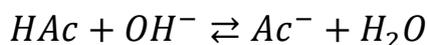
Mit Hilfe dieser beiden Gleichgewichte lässt sich die Reaktion quantitativ beschreiben. Die betreffenden MWGs lauten:

$$K_W = [H^+] * [OH^-] \quad (1)$$

und

$$K_S = \frac{[H^+] * [Ac^-]}{[HAc]} \quad (2)$$

Gesucht ist die Gleichgewichtskonzentration an  $[H^+]$ , da sie den pH-Wert der Lösung bestimmt. Und der wird ja während der Reaktion ständig gemessen. Es ist daher sinnvoll, diese Konzentration gleich  $x$  zu setzen. Ferner ergibt sich aus der Reaktionsgleichung



dass die sich einstellende Gleichgewichtskonzentration der Acetationen  $[Ac^-]$  gleich der verbrauchten Konzentration an  $OH^-$ -Ionen ist. Diese wiederum ergibt sich aus der ursprünglichen Konzentration  $c(OH^-)$  der  $OH^-$ -Ionen abzüglich ihrer Gleichgewichtskonzentration  $[OH^-]$ . Ferner ist die Gleichgewichtskonzentration der Essigsäure  $[HAc]$  gleich ihrer Anfangskonzentration  $c(HAc)$  minus der umgesetzten Menge an Essigsäure. Letztere wiederum ist identisch mit der Konzentration der gebildeten Acetationen. Dabei wird jeweils die zusätzliche Eigen dissoziation der Essigsäure vernachlässigt, da sonst die Berechnungen zu kompliziert würden. Es gelten insgesamt folgende Beziehungen:

$$[H^+] = x$$

$$[Ac^-] = c(OH^-) - [OH^-]$$

$$[AHC] = c(HAc) - [Ac^-]$$

$$= c(HAc) - (c(OH^-) - [OH^-]).$$

Aus Gleichung (1) folgt:

$$[OH^-] = \frac{K_W}{[H^+]} = \frac{K_W}{x}.$$

Berücksichtigt man diese Überlegung in den obigen Konzentrationsangaben und setzt sie anschließend in Gleichung (2) ein, so folgt:

$$K_S = \frac{x * (c(OH^-) - K_W/x)}{c(HAc) - (c(OH^-) - K_W/x)} \quad (3).$$

Es liegt eine quadratische Gleichung vor, die sich mit der bekannten pg-Formel lösen lässt (s. Versuch 1). In diesem Fall haben p und q folgende Werte:

$$p = \frac{K_S * (c(OH^-) - c(HAc)) - K_W}{c(OH^-)}$$

$$q = -\frac{K_S * K_W}{c(OH^-)} \quad (4).$$

Um x zu jedem Zeitpunkt berechnen zu können, benötigt man die jeweiligen Anfangskonzentrationen  $c(OH^-)$  und  $c(HAc)$ . Sie ändern sich während der Titration laufend, da mit NaOH titriert wird, wodurch sich das Volumen der Lösung stetig erhöht. Die momentane Anfangskonzentration der  $OH^-$ -Ionen errechnet sich wie folgt:

$$c(OH^-) = \frac{c_0(OH^-) * V(OH^-)}{V_{ges}} = \frac{1mol/l * V(OH^-)}{0,1l + V(OH^-)}.$$

Darin ist  $V_{ges}$  das gesamte Volumen der Lösung, das man nach der Zugabe der  $OH^-$ -Ionen jeweils erhält und  $c_0(OH^-)$  die ursprüngliche Konzentration der zugesetzten Natronlauge. Es fehlt die jeweilige Anfangskonzentration  $c(HAc)$  der Essigsäure. Zu Beginn der Titration beträgt sie

$$c_0(HAc) = 0,1mol/l.$$

Diese ursprüngliche Konzentration wird während der Titration durch die zugesetzte Natronlauge genauso wie die Natronlauge selbst verdünnt, so dass sie sich stetig ändert. Es gilt nach der Zugabe von  $V(OH^-)$ :

$$c(HAc) = \frac{0,1mol/l * 0,1l}{0,1l + V(OH^-)}.$$

Mit Hilfe der beiden Konzentrationsangaben  $c(\text{HAc})$  und  $c(\text{OH}^-)$  und den Werten

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

$$K_S = 1,78 * 10^{-5} \text{mol/l}$$

kann man für jeden beliebigen Zeitpunkt gemäß der pq-Formel und den Daten aus (4)  $x$  errechnen. Der Wert für  $x$  wird im letzten Rechenschritt benutzt, um den pH-Wert zu ermitteln. Es gilt:

$$\text{pH} = -\log[H^+] = -\log x.$$

Damit hat man alle Informationen zur Verfügung, um den Titrationsvorgang z. B. mit Excel rechnerisch und grafisch auswerten zu können. Man erhält die Kurve in Abb. 2.

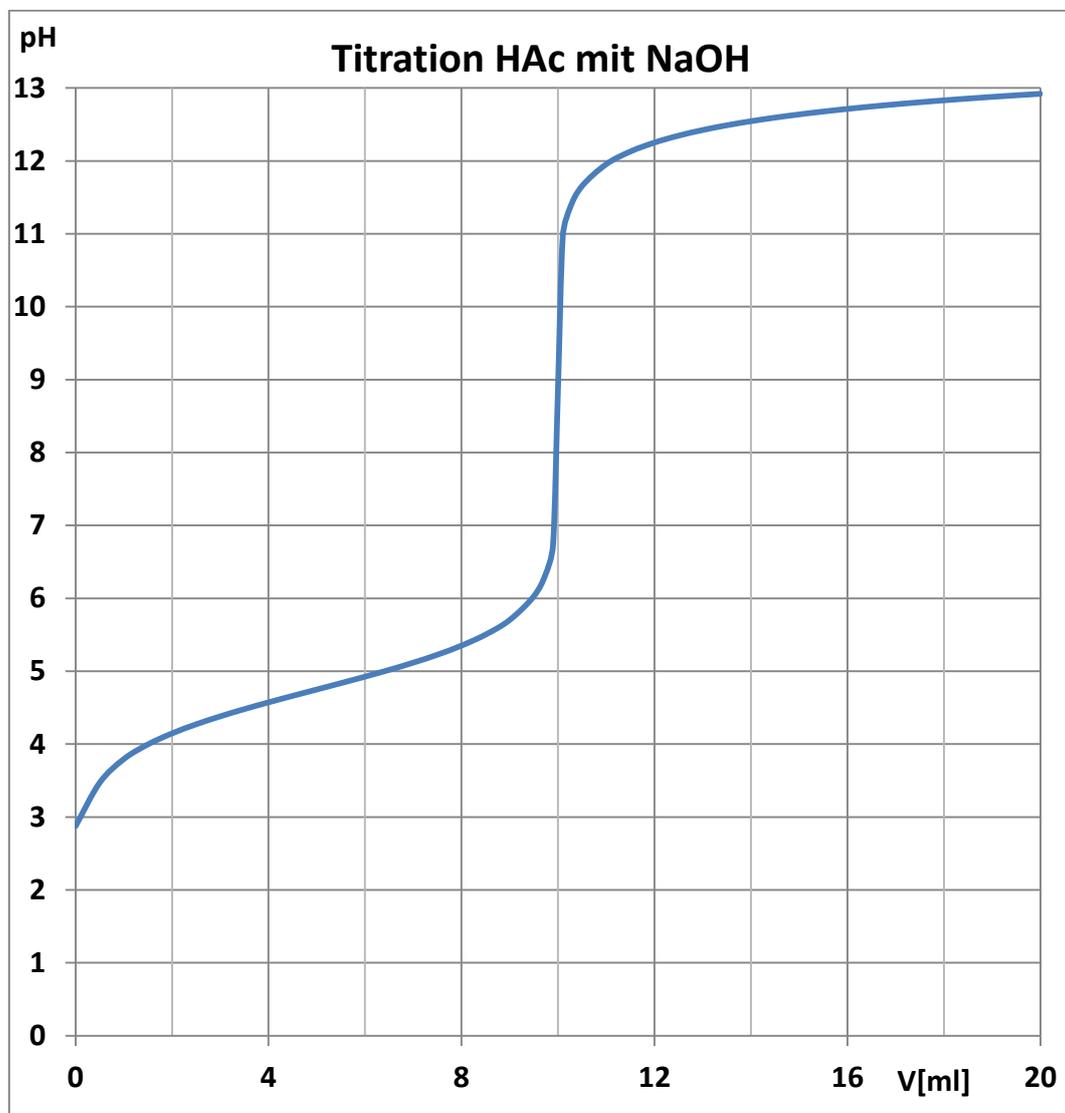


Abb.2: Theoretische Kurve: Titration von Essigsäure mit Natronlauge

Dabei muss man beachten, dass die Gleichung (3) keinen pH-Wert für den Zeitpunkt liefert, zu dem noch keine Natronlauge zugesetzt wurde. Dann ist  $c(\text{OH}^-) = 0 \text{ mol/l}$ . Das hätte zur Folge, dass man in Gleichung (3) durch 0 dividieren müsste, was mathematisch nicht definiert ist. Diesen pH-Wert errechnet man näherungsweise mit Hilfe des Dissoziationsgleichgewichtes der Essigsäure, wie weiter oben gezeigt wurde. Bei der Ableitung der Gleichung (3) wurde die Eigendissoziation der Essigsäure außer Acht gelassen, um sie nicht unnötig kompliziert zu machen. Daher kann sie zu Beginn der Titration keine sinnvolle Lösung liefern, da zu diesem Zeitpunkt der pH-Wert durch diese Eigendissoziation bestimmt wird.

V[ml]	pH(th)	pH(exp)
0	2,88	2,9
2	4,15	4,2
4	4,57	4,7
6	4,93	5,0
8	5,35	5,4
10	8,85	9,0
12	12,25	12,3
14	12,55	12,7
16	12,71	12,8
18	12,83	12,85
20	12,92	12,9

**Tabelle 1: Titration von Essigsäure mit Natronlauge**

Beide Kurven ähneln sich in ihrem grundsätzlichen Verlauf sehr. Vergleicht man die experimentell bzw. theoretisch ermittelten pH-Werte für einige ausgewählte Punkte miteinander, so erhält man Tabelle 1. Man erkennt, dass die gemessenen und berechneten Werte sehr gut übereinstimmen.

#### **Versuch 4: Ammoniak mit Essigsäure**

##### **Aufbau:**

Man benutzt den Versuchsaufbau nach Abb. 1 aus Kapitel 4.1.1.

##### **Durchführung:**

Man baut den Versuch auf, legt im Becherglas  $V = 100 \text{ ml}$  Ammoniaklösung ( $c$ , ätzend) der Konzentration  $c = 0,1 \text{ mol/l}$  vor und setzt zwei Tropfen Phenolphthalein-Lösung zu. Man füllt die Bürette mit Essigsäure ( $c$ , ätzend) der Konzentration  $c = 1 \text{ mol/l}$ . Man titriert wie oben beschrieben mit  $V = 20 \text{ ml}$  Essigsäure.

##### **Ergebnis:**

Man erhält die Kurve in Abb. 1. Am Äquivalenzpunkt schlägt der Indikator von rotviolett nach farblos um und es wurden  $V = 10 \text{ ml}$  Essigsäure verbraucht.

##### **Auswertung:**

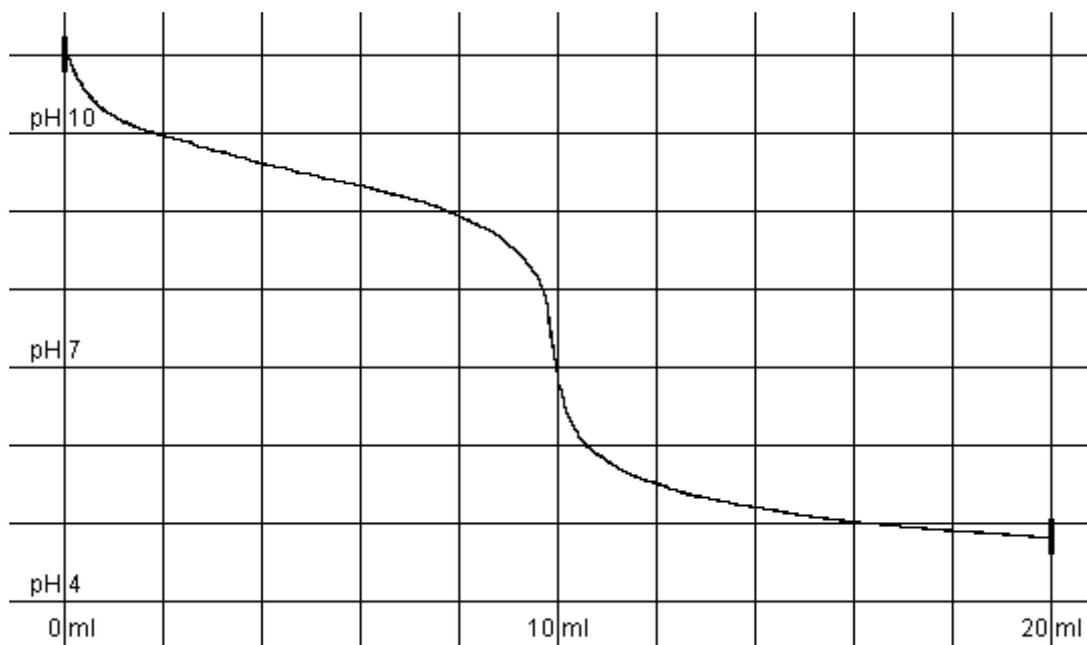
Der Kurvenverlauf lässt sich qualitativ mit den Überlegungen aus den Versuchen 2 und 3 erklären. Vor dem Äquivalenzpunkt liefert das Dissoziationsgleichgewicht des Ammoniaks den entscheidenden Beitrag zum gemessenen pH-Wert, nach dem Äquivalenzpunkt das der Essigsäure. Das erklärt auch, warum der Kurvenverlauf vor dem Äquivalenzpunkt identisch ist mit der Abb. 1 in Versuch 2. Nach dem Äquivalenzpunkt sinkt der pH-Wert nicht so weit ab wie bei der Titration mit Salzsäure (s. Abb. 1, Versuch 2), da Essigsäure als schwache Säure im Gegensatz zur starken Salzsäure nur wenig dissoziiert. Interessant ist noch, dass der pH-Wert am Äquivalenzpunkt neutral ist, also  $\text{pH} = 7$  beträgt. Am Äquivalenzpunkt liegt eine

Lösung von  $\text{NH}_4\text{COOCH}_3$  in einer Konzentration von etwa  $c = 0,1 \text{ mol/l}$  vor. Dieses Salz dissoziiert in Wasser in  $\text{NH}_4^+$ -Ionen und  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ -Ionen.  $\text{NH}_4^+$ -Ionen stellen als konjugierte Säure zu der schwachen Base  $\text{NH}_3$  eine schwache Säure dar, die in Wasser ein wenig  $\text{H}^+$ -Ionen freisetzt.  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  Ionen sind als konjugierte Base zu der schwachen Essigsäure eine schwache Base. Sie reagieren ein wenig mit den Wassermolekülen zu  $\text{OH}^-$ -Ionen. Die  $\text{H}^+$ -Ionen aus den  $\text{NH}_4^+$ -Ionen und die  $\text{OH}^-$ -Ionen aus den  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ -Ionen neutralisieren sich gegenseitig und zwar fast vollständig, da der  $\text{pK}_B$ -Wert der Acetationen zufälligerweise identisch ist mit dem  $\text{pK}_S$ -Wert der Ammoniumionen. Somit liegt keine der beiden Ionenarten am Äquivalenzpunkt im Überschuss vor. Der pH-Wert ist neutral. Mit Hilfe der beiden Gleichgewichte des Ammoniaks und der Essigsäure und dem Dissoziationsgleichgewicht des Wassers kann man den Kurvenverlauf quantitativ berechnen. Die MWGs lauten:

$$K_B = \frac{[\text{NH}_4^+] * [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \quad (1)$$

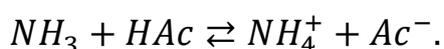
$$K_S = \frac{[\text{H}^+] * [\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} \quad (2)$$

$$K_W = [\text{H}^+] * [\text{OH}^-] \quad (3)$$



**Abb.1: Experimentelle Kurve: Titration von Ammoniak mit Essigsäure**

Da der pH-Wert zu jedem Zeitpunkt der Titration gesucht ist, setzt man in diesen MWGs sinnvollerweise die Gleichgewichtskonzentration  $[\text{H}^+]$  gleich  $x$ . Aus der Reaktionsgleichung



ergeben sich weitere Beziehungen zwischen den Gleichgewichtskonzentrationen der beteiligten Stoffe und zwar:

$$[NH_4^+] = [Ac^-] = c(HAc) - [HAc].$$

$$[NH_3] = c(NH_3) - [NH_4^+] = c(NH_3) - (c(HAc) - [HAc]).$$

Dabei wurde die Eigendissoziation der beteiligten Stoffe wiederum außer Acht gelassen, da sie wenig zur gesamten Bilanz der  $H^+$ -Ionen beiträgt. Setzt man diese Gesetzmäßigkeiten zusammen mit Gleichung (3) in die beiden Dissoziationsgleichgewichte (1) und (2) ein, so erhält man die Gleichungen (4) und (5):

$$K_B = \frac{K_W * (c(HAc) - [HAc])}{x * (c(NH_3) - c(HAc) + [HAc])} \quad (4)$$

$$K_S = \frac{x * (c(HAc) - [HAc])}{[HAc]} \quad (5)$$

Sie bilden ein Gleichungssystem mit den beiden Unbekannten  $x$  und der Gleichgewichtskonzentration der Essigsäure  $[HAc]$ . Löst man Gleichung (5) nach dieser Konzentration auf und setzt den erhaltenen Wert in Gleichung (4) ein, so erhält man letztendlich eine quadratische Gleichung in  $x$ . Man kann sie mit Hilfe der bekannten pq-Formel lösen, wobei in diesem Fall  $p$  und  $q$  folgende Werte haben:

$$p = \frac{K_S * (c(NH_3) - c(HAc))}{c(NH_3)}$$

$$q = -\frac{K_W * K_S * c(HAc)}{K_B * c(NH_3)} \quad (6)$$

Um mit dieser Gleichung  $x$  zu jedem beliebigen Zeitpunkt berechnen zu können, benötigt man noch die jeweiligen Anfangskonzentrationen  $c(NH_3)$  und  $c(HAc)$ . Sie ändern sich während der Titration laufend, da mit Essigsäure titriert wird, wodurch sich das Volumen der Lösung stetig erhöht. Die momentane Anfangskonzentration von Essigsäure errechnet sich wie folgt:

$$c(HAc) = \frac{c_0(HAc) * V(HAc)}{V_{ges}} = \frac{1\text{mol/l} * V(HAc)}{0,1\text{l} + V(HAc)}.$$

Darin ist  $V_{ges}$  das gesamte Volumen der Lösung, das man nach der Zugabe der Essigsäure jeweils erhält und  $c_0(HAc)$  die ursprüngliche Konzentration der zugesetzten Essigsäure. Um die pq-Formel mit den Werten aus (6) für jeden Zeitpunkt lösen zu können, fehlt noch die jeweilige Anfangskonzentration  $c(NH_3)$  an Ammoniak. Zu Beginn ist sie

$$c_0(NH_3) = 0,1\text{mol/l}.$$

Diese ursprüngliche Konzentration wird während der Titration durch die zugesetzte Essigsäure genauso wie die Essigsäure selbst verdünnt, so dass sie sich stetig ändert. Es gilt nach der Zugabe von  $V(\text{HAc})$ :

$$c(\text{NH}_3) = \frac{0,1 \text{ mol/l} * 0,1 \text{ l}}{0,1 \text{ l} + V(\text{HAc})}$$

Mit Hilfe der beiden Konzentrationsangaben  $c(\text{HAc})$  und  $c(\text{NH}_3)$  und den Werten für die MWG-Konstanten

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

$$K_S = 1,78 * 10^{-5} \text{ mol/l}$$

$$K_B = 1,78 * 10^{-5} \text{ mol/l}$$

kann man für jeden beliebigen Zeitpunkt gemäß der pq-Formel und den Daten aus (6)  $x$  errechnen. Der Wert für  $x$  wird im letzten Rechenschritt benutzt, um den pH-Wert zu ermitteln. Es gilt:

$$\text{pH} = -\log[H^+] = -\log x.$$

Damit hat man alle Informationen zur Verfügung, um den Titrationsvorgang z. B. mit Excel rechnerisch und grafisch auswerten zu können. Man erhält die Kurve in Abb. 2. Dabei muss man beachten, dass die pq-Formel mit den Werten aus (6) keinen pH-Wert für den Zeitpunkt liefert, zu dem noch keine Essigsäure zugesetzt wurde. Dann ist  $c(\text{HAc}) = 0 \text{ mol/l}$ . Das hätte zur Folge, dass die pq-Formel für  $x$  den Wert 0 liefern würde. Bei ihrer Ableitung wurde die Eigendissoziation des Ammoniaks außer Acht gelassen, um sie nicht unnötig kompliziert zu machen. Daher kann sie für den Beginn der Titration auch keine sinnvolle Lösung liefern, da zu diesem Zeitpunkt der pH-Wert ja durch diese Eigendissoziation bestimmt wird. Diesen pH-Wert errechnet man näherungsweise mit Hilfe des Dissoziationsgleichgewichtes des Ammoniaks. Es gilt

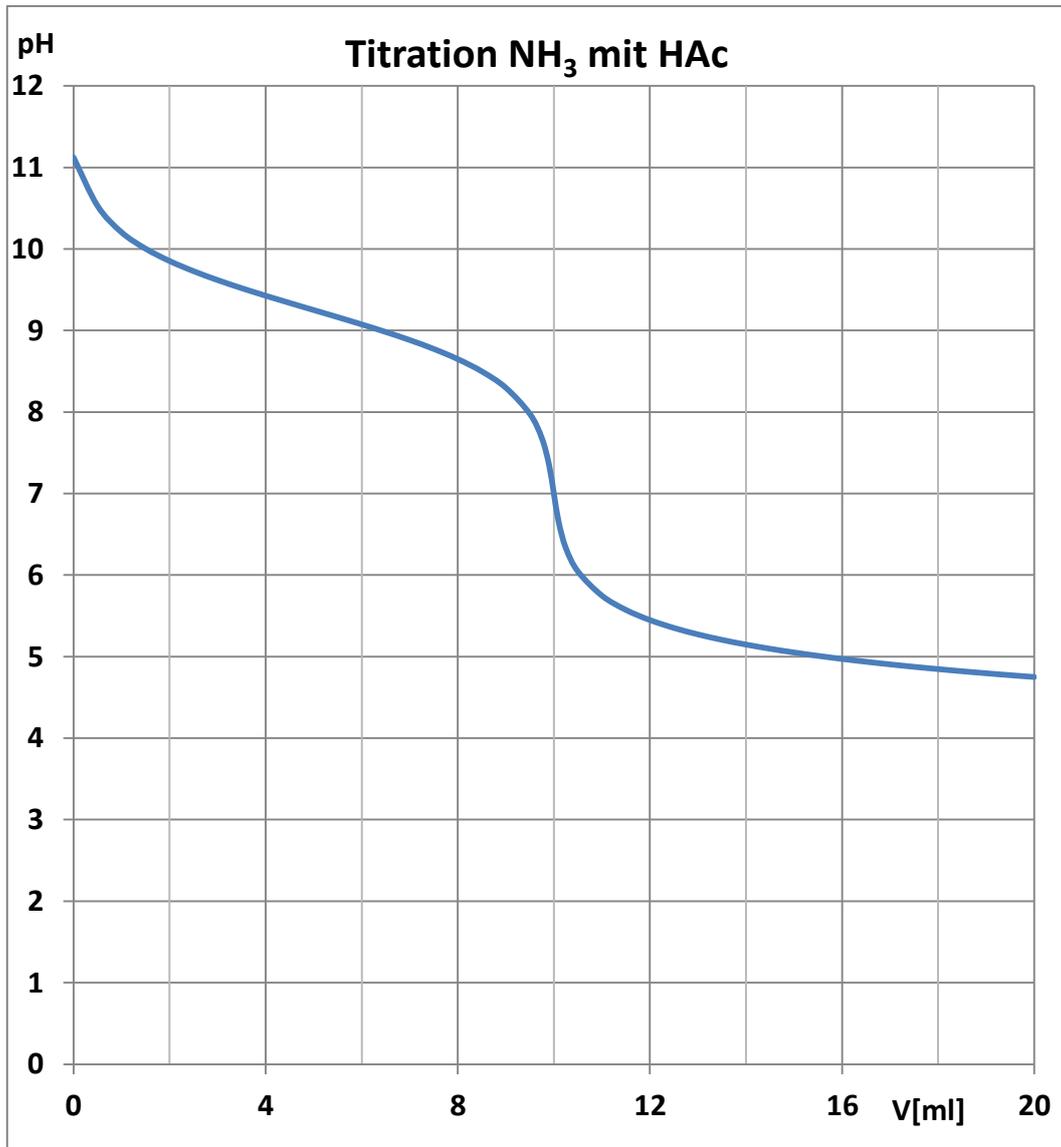
$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &= [\text{NH}_4^+] \\ &= \sqrt{K_B * c_0(\text{NH}_3)} \\ &= \sqrt{1,78 * 10^{-5} \text{ mol/l} * 0,1 \text{ mol/l}} \\ &= 1,33 * 10^{-3} \text{ mol/l}, \end{aligned}$$

bzw.

$$[\text{H}^+] = \frac{K_W}{[\text{OH}^-]} = 7,52 * 10^{-12} \text{ mol/l}$$

und damit

$$pH = -\log[H^+] = 11,12.$$



**Abb.2: Theoretische Kurve: Titration von Ammoniak mit Essigsäure**

V[ml]	pH(th)	pH(exp)
0	11,12	11,0
2	9,85	9,95
4	9,43	9,6
6	9,08	9,3
8	8,65	8,9
10	7,00	7,0
12	5,45	5,5
14	5,15	5,2
16	4,97	5,0
18	4,85	4,9
20	4,75	4,85

**Tabelle 1: Titration von Ammoniak mit Essigsäure**

Die theoretische Kurve aus Abb. 2 und die experimentelle Kurve aus Abb. 1 ähneln sich in ihrem grundsätzlichen Verlauf sehr. Vergleicht man die experimentell bzw. theoretisch ermittelten pH-Werte für einige ausgewählte Punkte miteinander, so erhält man Tabelle 1. Gemessene und berechnete Werte stimmen jeweils sehr gut überein.

### **Versuch 5: Maleinsäure mit Natronlauge**

#### **Aufbau:**

Man benutzt den Versuchsaufbau nach Abb. 1 aus Kapitel 4.1.1. Ein Schreiber bzw. Computer wird nicht benötigt.

#### **Durchführung:**

Man baut den Versuch auf, legt im Becherglas  $V = 100$  ml Maleinsäurelösung der Konzentration  $c = 0,025$  mol/l vor. Man füllt die Bürette mit Natronlauge ( $c$ , ätzend) der Konzentration  $c = 0,5$  mol/l. Man titriert in ml-Schritten mit insgesamt  $V = 20$  ml Natronlauge (s. Tabelle 1). Nach jeder Zugabe rührt man um, bis sich der pH-Wert stabilisiert hat, liest den Messwert ab und trägt ihn in die Tabelle ein. Man stellt sie mit Excel grafisch dar.

$V_{\text{NaOH}}[\text{ml}]$	pH	$V_{\text{NaOH}}[\text{ml}]$	pH
0	1,83	9,5	7,67
2	2,11	10	11,25
4	2,73	10,5	11,62
4,5	3,27	11	11,81
5	4,57	12	12,04
5,5	5,28	13	12,17
6	5,61	14	12,26
8	6,45	15	12,33
9	6,97	20	12,52

**Tabelle 1: Titration von Maleinsäure mit Natronlauge**

#### **Ergebnis:**

Man erhält Tabelle 1 und Abb.1. Bis zum 1. Äquivalenzpunkt werden ungefähr  $V_1 = 5$  ml Natronlauge und bis zum 2. Äquivalenzpunkt etwa  $V_2 = 10$  ml Natronlauge verbraucht.

#### **Auswertung:**

Die chemische Formel der Maleinsäure lautet:

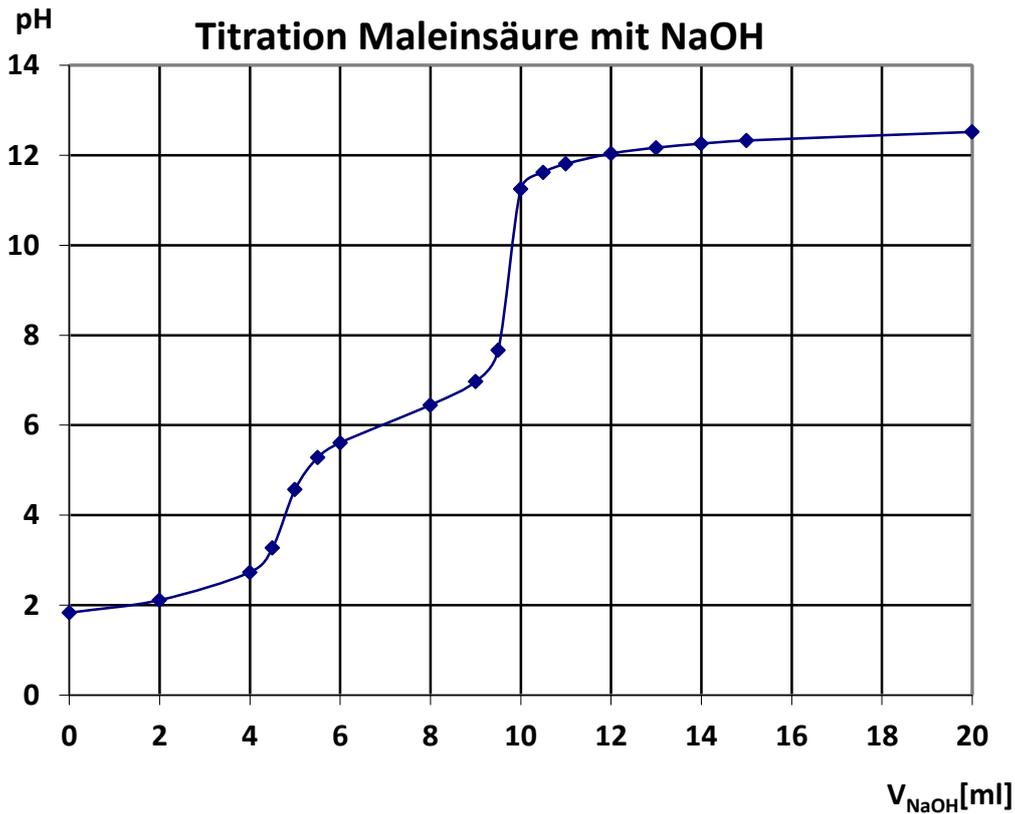


Es handelt sich um eine zweiprotonige Carbonsäure. Daher zeigt der Verlauf der Titrationskurve zwei Potentialsprünge. Für jede der Dissoziationsstufen gilt das Massenwirkungsgesetz. Für die 1. Stufe lautet es:

$$K_{S1} = \frac{[H^+] * [HMS^-]}{[H_2MS]} \quad (1).$$

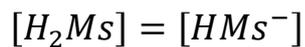
Für die 2. Stufe gilt analog:

$$K_{S2} = \frac{[H^+] * [MS^{2-}]}{[HMS^-]} \quad (2).$$

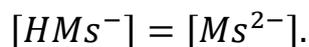


**Abb.1 : Titration von Maleinsäure mit Natronlauge**

Darin entspricht Ms dem Säurerest der Maleinsäure. In der Mitte zwischen den Umschlagspunkten der Kurve, also bei  $V = 2,5$  ml und  $V = 7,5$  ml, sind die Konzentrationen der konjugierten Säure und Base jeweils gleich. Folglich gilt für die 1. Dissoziationsstufe zu diesem Zeitpunkt



und für die 2. Stufe



Somit vereinfacht sich an diesen Stellen der Titrationskurve das Massenwirkungsgesetz für die beiden Stufen zu

$$K_{S1} = [H^+]_1$$

bzw.

$$K_{S2} = [H^+]_2$$

oder nach Logarithmieren

$$pK_{S1} = pH_1$$

bzw.

$$pK_{S2} = pH_2$$

Daher kann man die pKs-Werte der beiden Dissoziationsstufen aus der Kurve direkt ablesen. Man erhält:

$$pK_{S1} = 2,1$$

und

$$pK_{S2} = 6,3.$$

In verschiedenen Büchern, z. B. H.R. Christen, Grundlagen der organischen Chemie, werden als Werte angegeben

$$pK_{S1} = 1,9$$

bzw.

$$pK_{S2} = 6,5.$$

in recht guter Übereinstimmung mit den gemessenen Werten.

### **Versuch 6: Fumarsäure mit Natronlauge**

#### **Aufbau:**

Man benutzt den Versuchsaufbau nach Abb. 1 aus Kapitel 4.1.1. Ein Schreiber bzw. Computer wird nicht benötigt.

#### **Durchführung:**

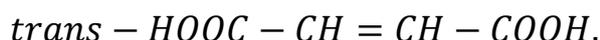
Man baut den Versuch auf, legt im Becherglas  $V = 100$  ml Fumarsäurelösung der Konzentration  $c = 0,025$  mol/l vor. Man füllt die Bürette mit Natronlauge ( $c$ , ätzend) der Konzentration  $c = 0,5$  mol/l. Man titriert Milliliter Weise mit insgesamt  $V = 20$  ml Natronlauge (s. Tabelle 1). Nach jeder Zugabe rührt man um, bis sich der pH-Wert stabilisiert hat, liest den Messwert ab und trägt ihn in die Tabelle ein. Man stellt sie mit Excel grafisch dar.

#### **Ergebnis:**

Man erhält Tabelle 1 und Abb. 1. Bis zum Äquivalenzpunkt werden  $V = 10$  ml Natronlauge verbraucht.

#### **Auswertung:**

Die chemische Formel der Fumarsäure lautet:



Sie ist ebenfalls zweiprotonig und mit Maleinsäure sehr eng verwandt. Trotzdem zeigt die Titrationskurve einen völlig anderen Verlauf. Die beiden Potentialsprünge überlagern sich und ergeben zusammen nur noch einen gleichmäßigen Anstieg des pH-Wertes bis zum Äquivalenzpunkt. Der Grund hierfür sind die unterschiedlichen pKs-Werte der Fumarsäure im Vergleich zur Maleinsäure. Nach H.R. Christen betragen sie für Fumarsäure:

V <sub>NaOH</sub> [ml]	pH	V <sub>NaOH</sub> [ml]	pH
0	2,42	9,5	5,55
2	2,88	10	7,81
4	3,34	10,5	10,97
4,5	3,44	11	11,55
5	3,55	12	12,02
5,5	3,67	13	12,23
6	3,81	14	12,33
8	4,37	15	12,45
9	4,77	20	12,54

Tabelle 1: Titration von Fumarsäure mit Natronlauge

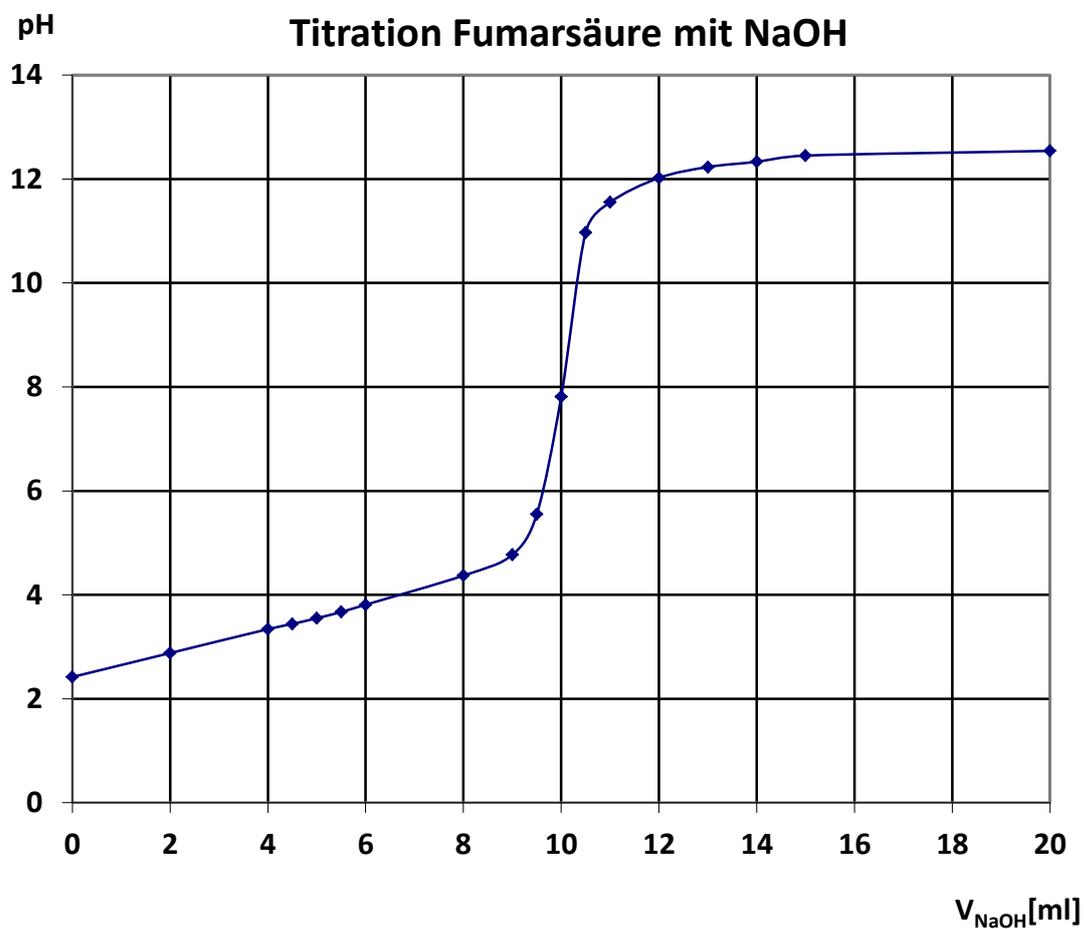


Abb.1 : Titration von Fumarsäure mit Natronlauge

$$pK_{S1} = 3,0$$

und

$$pK_{S2} = 4,5.$$

Sie liegen damit recht nahe beieinander. Die beiden Stufen werden nicht nacheinander neutralisiert, sondern mehr oder weniger gleichzeitig. Somit steigt der pH-Wert während der

Titration allmählich an. Für die 1. Dissoziationsstufe lautet das MWG mit Fs als Fumarsäurerest:

$$K_{S1} = \frac{[H^+] * [HFS^-]}{[H_2FS]} \quad (1).$$

Für die 2. Stufe gilt analog:

$$K_{S2} = \frac{[H^+] * [FS^{2-}]}{[HFS^-]} \quad (2).$$

Löst man Gleichung (2) nach  $[HFS^-]$  auf und setzt diesen Wert in Gleichung (1) ein, so folgt:

$$K_{S1} = \frac{[H^+] * [H^+] * [FS^{2-}]}{[H_2FS] * K_{S2}} \quad (3).$$

oder

$$K_{S1} * K_{S2} = \frac{[H^+]^2 * [FS^{2-}]}{[H_2FS]}.$$

Am Halbäquivalenzpunkt ist die Säure zur Hälfte neutralisiert, so dass gilt:

$$[FS^{2-}] = [H_2FS].$$

Es folgt

$$K_{S1} * K_{S2} = [H^+]^2$$

und nach logarithmieren:

$$pK_{S1} + pK_{S2} = 2 * pH.$$

Löst man diese Gleichung nach dem pH-Wert auf, so ergibt sich:

$$pH = \frac{1}{2} * (pK_{S1} + pK_{S2}).$$

Setzt man die beiden  $pK_S$ -Werte ein, so müsste am Halbäquivalenzpunkt ein pH-Wert von

$$pH = \frac{1}{2} * (3,0 + 4,5) = 3,75$$

vorliegen. Dieser Wert stimmt recht gut mit dem pH-Wert von 3,55 überein, den man nach Zugabe von  $V = 5$  ml Natronlauge misst. Die Überlegungen kann man auch so deuten, dass man der Fumarsäure einen mittleren  $pK_S$ -Wert von

$$pK_S = \frac{1}{2} * (pK_{S1} + pK_{S2}).$$

zuschreibt und sie wie eine einprotonige Säure mit diesem  $pK_S$ -Wert behandelt. Für sie gilt am Halbäquivalenzpunkt

$$pH = pK_S.$$

Dass die beiden  $pK_S$ -Werte der Maleinsäure trotz fast identischer Struktur weiter auseinander liegen als bei der Fumarsäure, lässt sich wie folgt begründen. Wird bei der Maleinsäure ein Proton abgespalten, so kann sich über eine H-Brücke des zweiten Protons eine recht stabile ringförmige Struktur ausbilden. Daher wird die Abgabe des ersten Protons begünstigt, die des zweiten behindert. Bei Fumarsäure ist aufgrund der trans-Stellung der beiden Carboxylgruppen eine solche Ringbildung nicht möglich.

### **Versuch 7: Glycin/Salzsäuregemisch mit Natronlauge**

#### **Aufbau:**

Man benutzt den Versuchsaufbau nach Abb. 1 aus Kapitel 4.1.1.

#### **Durchführung:**

Man baut den Versuch auf, legt im Becherglas  $V = 50$  ml einer Lösung vor, die ein Gemisch aus Glycin und Salzsäure jeweils in der Konzentration  $c = 0,1$  mol/l enthält. Damit die Elektrode stets ganz von der Lösung umspült wird, sollte man für diesen Versuch ein 100 ml Becherglas verwenden. Man füllt die Bürette mit Natronlauge ( $c$ , ätzend) der Konzentration  $c = 1$  mol/l. Man titriert wie in Kapitel 4.1 beschrieben mit  $V = 15$  ml Natronlauge.

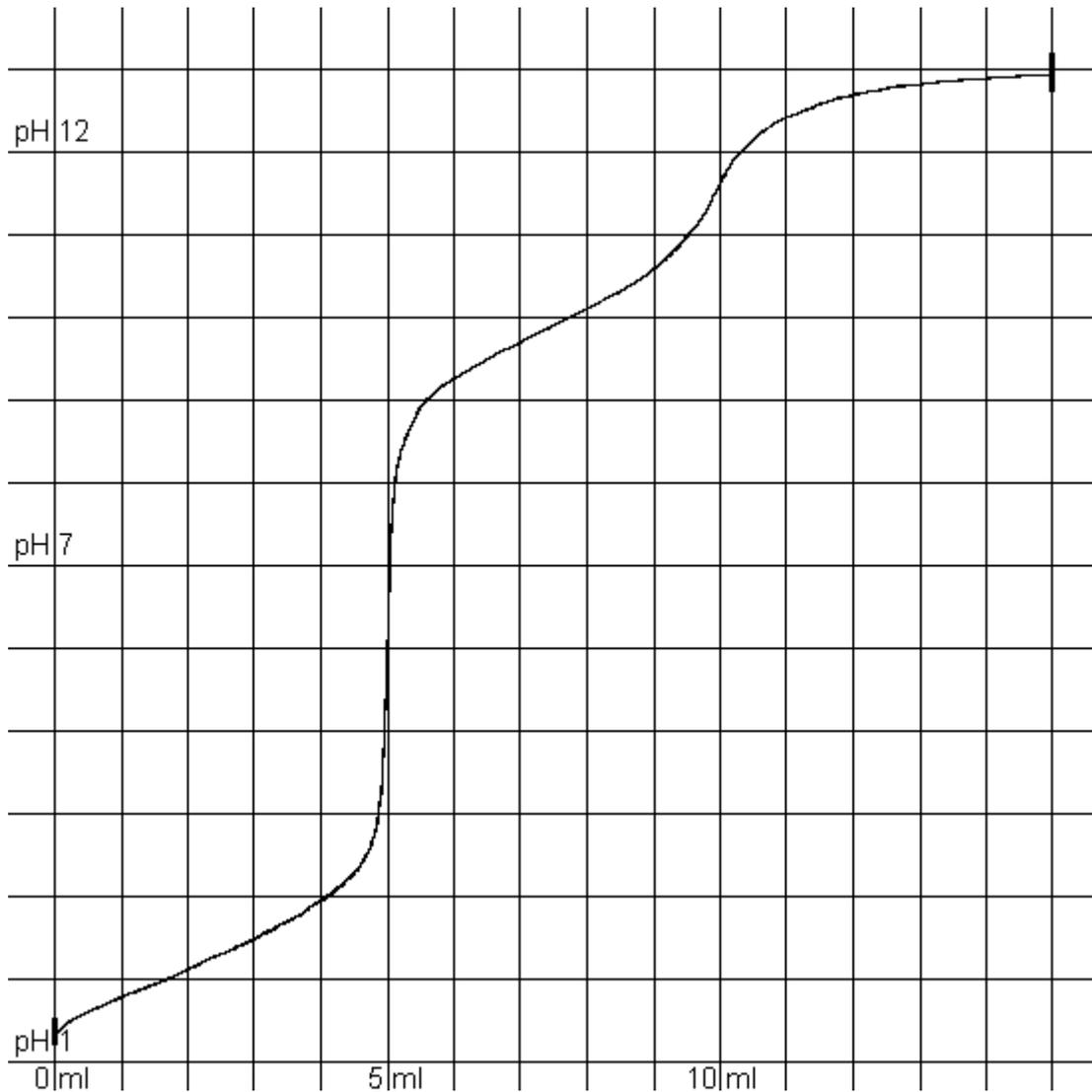
#### **Ergebnis:**

Man erhält Abb.1. Bis zum ersten Äquivalenzpunkt werden  $V_1 = 5$  ml Natronlauge, bis zum zweiten  $V_2 = 10$  ml Natronlauge verbraucht.

#### **Auswertung:**

Der Kurvenverlauf lässt sich qualitativ wie folgt erklären. Glycin liegt in der Salzsäure zum größten Teil als Kation vor, da seine Carboxylgruppe die  $H^+$ -Ionen der Salzsäure weitgehend bindet. Es herrscht zu Beginn in der Lösung ein pH-Wert, der etwas größer als  $pH = 1$  ist, da das Kation eine schwächere Säure als Salzsäure ist. Der Wert  $pH = 1$  würde sich bei reiner Salzsäure einstellen. Während der ersten Titrationsphase werden die  $H^+$ -Ionen an der Carboxylgruppe abgespalten. Es entsteht ein Puffergemisch aus dem Kation und dem Zwitterion der Aminosäure. Der pH-Wert steigt folglich zunächst nur langsam an. Am 1. Äquivalenzpunkt liegt die Aminosäure fast vollständig als neutrales Zwitterion vor. Da dieses Zwitterion noch eine  $NH_4^+$ -Gruppe besitzt, die einen schwach sauren Charakter hat, stellt sich an diesem Punkt ein pH-Wert unter  $pH = 7$  ein, der auftreten würde, wenn man reine Salzsäure mit Natronlauge titriert. Im weiteren Verlauf wird die  $NH_4^+$ -Gruppe neutralisiert. Es bildet sich erneut ein Puffergemisch, diesmal aus dem Zwitterion und dem entstehenden Anion. Der pH-Wert steigt somit zunächst wiederum nur langsam an. Am 2. Äquivalenzpunkt liegt die Aminosäure fast vollständig als Anion vor. Der pH-Wert an diesem Punkt ist größer als  $pH = 7$ , da die schwache Säure  $NH_4^+$  mit einer starken Lauge titriert wird (s. Titration von Essigsäure mit Natronlauge).

Aus der Kurve kann man die beiden  $pK_S$ -Werte der Aminosäure ermitteln und mit ihnen den isoelektrischen Punkt der Aminosäure errechnen. Er ist wichtig, wenn man Gemische aus Aminosäuren mit Hilfe der Elektrophorese trennen will. Dazu geht man wie folgt vor.



**Abb.1: Titration einer Lösung aus Glycin und Salzsäure mit Natronlauge**

In der Mitte zwischen dem Beginn der Titration und dem 1. Äquivalenzpunkt, am 1. Halbäquivalenzpunkt, ist die Konzentration des Kations  $A^+$  gleich der Konzentration des neutralen Zwitterions A. Nach dem MWG gilt:

$$K_{S1} = [H^+]_1 * \frac{[A]}{[A^+]} = [H^+]_1$$

und somit

$$pK_{S1} = pH_1 = 2,3,$$

da an diesem Punkt der pKs-Wert der 1. Dissoziationsstufe gleich dem pH-Wert ist. Ähnliches gilt für die Mitte zwischen dem 1. und dem 2. Äquivalenzpunkt, dem 2. Halbäquivalenzpunkt. Hier liegt ein gleichkonzentriertes Gemisch aus dem Zwitterion A und dem Anion  $A^-$  vor, für das folgendes MWG gilt:

$$K_{S2} = [H^+]_2 * \frac{[A^-]}{[A]} = [H^+]_2$$

und somit

$$pK_{S2} = pH_2 = 9,8.$$

Mit diesen beiden Werten kann man den pH-Wert am isoelektrischen Punkt ermitteln. Dieser Punkt zeichnet sich dadurch aus, dass die elektrische Leitfähigkeit am geringsten ist, da die Aminosäure fast vollständig als neutrales Zwitterion vorliegt. Es gelten folgende Gesetze:

1. das MWG für die 1. Dissoziationsstufe:

$$K_{S1} = [H^+] * \frac{[A]}{[A^+]} \quad (1)$$

2. das MWG für die 2. Dissoziationsstufe:

$$K_{S2} = [H^+] * \frac{[A^-]}{[A]} \quad (2)$$

3. die Stoffbilanz der Aminosäure

$$c = [A] + [A^+] + [A^-] \quad (3),$$

wobei c die Ausgangskonzentration der Aminosäure ist. Und in irgendeiner Form A, A<sup>+</sup> oder A<sup>-</sup> muss das Aminosäuremolekül in der wässrigen Lösung vorliegen. Man löst die Gleichungen (1) und (2) nach [A<sup>+</sup>] bzw. [A<sup>-</sup>] auf und setzt sie in Gleichung (3) ein. Die so erhaltene Gleichung stellt man nach [A] um und erhält:

$$[A] = \frac{c}{1 + \frac{[H^+]}{K_{S1}} + \frac{K_{S2}}{[H^+]}}$$

Damit die Konzentration von A ein Maximum erreicht, muss der Nenner ein Minimum haben. Daher leitet man den Nenner N einmal ab und setzt das Ergebnis gleich null. Es gilt:

$$\frac{dN}{d[H^+]} = \frac{1}{K_{S1}} - \frac{K_{S2}}{[H^+]^2_{iso}} = 0.$$

Löst man diese Gleichung nach [H<sup>+</sup>]<sub>iso</sub> auf, so ergibt sich letztendlich:

$$[H^+]_{iso} = \sqrt{K_{S1} * K_{S2}} = (K_{S1} * K_{S2})^{1/2}$$

bzw.

$$pH_{iso} = \frac{1}{2} * (pK_{S1} + pK_{S2}).$$

Setzt man die beiden experimentell ermittelten  $pK_S$ - Werte ein, so erhält man für Glycin:

$$pH_{iso} = \frac{1}{2} * (2,3 + 9,8) = 6,05.$$

Der Literaturwert beträgt  $pH = 5,97$ . Das gleiche Ergebnis erhält man, wenn man die Gleichungen (1) und (2) miteinander multipliziert, darin  $[A^+] = [A^-]$  setzt und das so erhaltene Resultat nach  $[H^+]$  auflöst. Daraus kann man den Schluss ziehen, dass am isoelektrischen Punkt nicht nur die Konzentration von A ein Maximum aufweist, sondern auch die beiden ionischen Formen  $A^+$  und  $A^-$  in der gleichen Konzentration vorliegen. Der Stofftransport der Aminosäure in einem elektrischen Feld ist folglich am isoelektrischen Punkt minimal. Da sich die Aminosäuren im pH-Wert am isoelektrischen Punkt unterscheiden, kann man sie in einer Lösung voneinander trennen, indem man genau den pH-Wert des isoelektrischen Punktes der Aminosäure einstellt, die man absondern möchte. Anschließend elektrolysiert man die Lösung. Als Trägermaterial verwendet man Gel oder Papier. Aminosäuren deren isoelektrischer pH-Wert kleiner oder größer ist als der der Lösung, liegen als Anion bzw. Kation vor und wandern zum Pluspol bzw. Minuspol. Nur die gewünschte Aminosäure bleibt am Startpunkt. Dieses Verfahren nennt man Elektrophorese.

### Versuch 8: Säuregehalt von Rosewein

#### Aufbau:

Man benutzt den Versuchsaufbau nach Abb. 1 aus Kapitel 4.1.1. Ein Schreiber bzw. Computer wird nicht benötigt.

#### Durchführung:

Man baut den Versuch auf und legt im Becherglas  $V = 100$  ml Rosewein vor. Man füllt die Bürette mit Natronlauge (c, ätzend) der Konzentration  $c = 1$  mol/l. Man titriert in ml-Schritten mit insgesamt  $V = 20$  ml Natronlauge (s. Tabelle 1). Nach jeder Zugabe rührt man um, bis sich der pH-Wert stabilisiert hat, liest den Messwert ab und trägt ihn in die Tabelle ein. Man stellt sie mit Excel grafisch dar.

$V_{NaOH}[ml]$	pH	$V_{NaOH}[ml]$	pH
0	3,26	11	11,37
1	3,49	12	11,81
2	3,76	13	12,11
3	4,01	14	12,29
4	4,34	15	12,44
5	4,66	16	12,58
6	5,08	17	12,67
7	5,77	18	12,76
8	7,12	19	12,85
9	9,01	20	12,92
10	10,48		

**Tabelle 1: Titration von Rosewein mit Natronlauge**

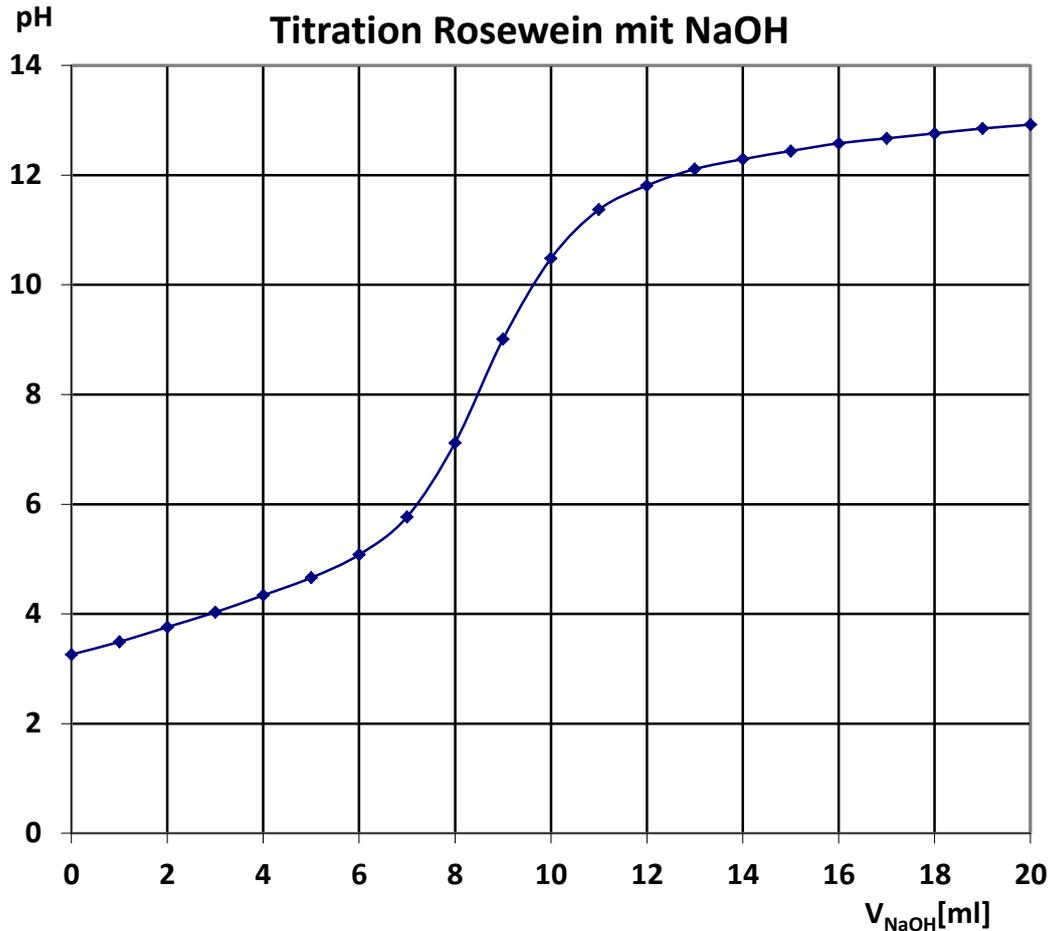


Abb.1 : Titration von Rosewein mit Natronlauge

**Ergebnis:**

Man erhält Tabelle 1 und Abb.1. Bis zum Äquivalenzpunkt werden  $V = 8,7$  ml Natronlauge verbraucht.

**Auswertung:**

Mit Hilfe der Titergleichung

$$c_S * V_S * z_S = c_L * V_L * z_L$$

berechnet man die Säurekonzentration im Rotwein als Weinsäure. Darin bedeuten:

$c_S, c_L$ : Konzentration der Säure bzw. Lauge

$V_S, V_L$ : Volumen der Säure bzw. Lauge

$z_S, z_L$ : Protonigkeit der Säure bzw. Lauge.

Man löst die Gleichung nach der Säurekonzentration  $c_S$  auf und erhält:

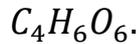
$$c_S = \frac{c_L * V_L * z_L}{V_S * z_S}$$

Setzt man die Messwerte ein, so ergibt sich

$$c_s = \frac{1 \text{ mol/l} * 8,7 \text{ ml} * 1}{100 \text{ ml} * 2}$$

$$= 0,0435 \text{ mol/l.}$$

Weinsäure hat die Formel



Ihre Molmasse beträgt

$$M(C_4H_6O_6) = (4 * 12 + 6 * 1 + 6 * 16) \text{ g/mol}$$

$$= 150 \text{ g/mol.}$$

Damit ergibt sich ein Weinsäuregehalt  $\beta$  von

$$\beta = 0,0435 \text{ mol/l} * 150 \text{ g/mol}$$

$$= 6,525 \text{ g/l.}$$

Der Winzer gibt auf der Weinkarte einen Gehalt

$$\beta = 6,6 \text{ g/l}$$

an, in guter Übereinstimmung mit dem ermittelten Wert.

#### **Bemerkungen:**

Drei Punkte sind am Verlauf der Titration erwähnenswert.

- 1) Der für eine schwache Säure typische Anstieg der Kurve zu Beginn der Titration (s. Versuch Essigsäure mit Natronlauge) konnte nicht beobachtet werden. Im Wein liegt von Anfang an ein Puffergemisch aus Weinsäure und Weinstein (Kaliumhydrogentartrat) vor. Bei der Titration der Essigsäure mit Natronlauge bildet sich das Puffergemisch erst nach Zugabe einiger Tropfen Natronlauge.
- 2) Weinsäure ist eine zweiprotonige Säure. Der dafür charakteristische zweite Potentialprung fehlt völlig in der Kurve. Wein enthält ein Gemisch verschiedener Säuren unterschiedlicher Protonigkeit mit verschiedenen  $pK_S$ -Werten. Da sich die einzelnen Dissoziationsstufen überlagern, sind sie in der Titrationskurve nicht mehr getrennt zu erkennen. Berechnet wird der Säuregehalt jedoch als reine Weinsäure. Außerdem liegen die beiden  $pK_S$ -Werte der Weinsäure mit 2,48 und 5,39 (vgl. Lehrbuch Chemie 2000+, Bamberg 2007) noch so nahe beieinander, dass auch in der Titrationskurve der reinen Weinsäure keine zwei getrennten Potentialstufen zu erkennen sind, wie man in einem zusätzlichen Versuch zeigen kann.
- 3) Am Äquivalenzpunkt ändert der Wein drastisch seine Farbe. Sie schlägt von roserot nach dunkelbraun bis grün um. Der Wein enthält offensichtlich einen natürlichen Indikatorfarbstoff. Allerdings ist der Umschlag nur schwer genau auszumachen. Daher ist eine potentiometrische Titration beim Rosewein das geeignetere Verfahren.

## Versuch 9: Säuregehalt von Weißwein

### Aufbau:

Man benutzt den Versuchsaufbau nach Abb. 1 aus Kapitel 4.1.1. Ein Schreiber bzw. Computer wird nicht benötigt.

### Durchführung:

Man baut den Versuch auf und legt im Becherglas  $V = 100$  ml Weißwein vor. Man füllt die Bürette mit Natronlauge ( $c$ , ätzend) der Konzentration  $c = 1$  mol/l. Man titriert in ml-Schritten mit insgesamt  $V = 20$  ml Natronlauge (s. Tabelle 1). Nach jeder Zugabe rührt man um, bis sich der pH-Wert stabilisiert hat, liest den Messwert ab und trägt ihn in die Tabelle ein. Man stellt sie mit Excel grafisch dar.

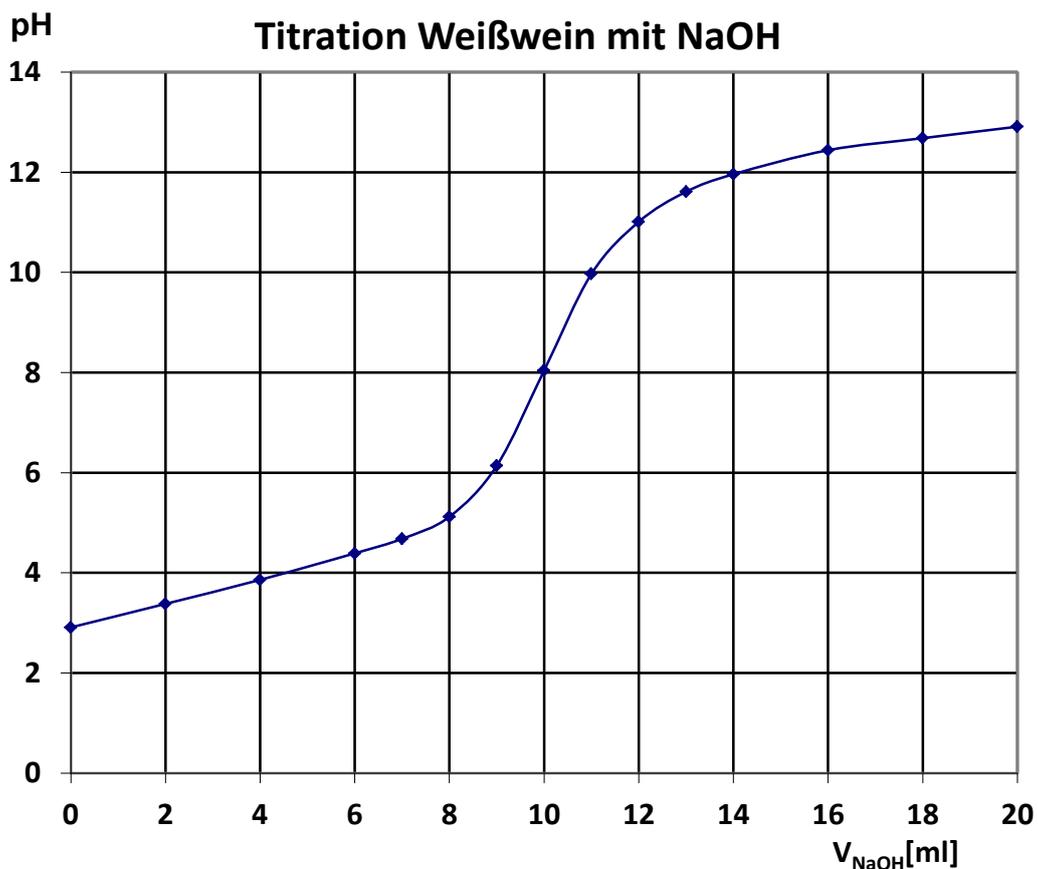


Abb.1 : Titration von Weißwein mit Natronlauge

V <sub>NaOH</sub> [ml]	pH	V <sub>NaOH</sub> [ml]	pH
0	2,91	11	9,97
2	3,38	12	11,01
4	3,86	13	11,61
6	4,39	14	11,96
7	4,68	16	12,44
8	5,12	18	12,68
9	6,14	20	12,91
10	8,04		

Tabelle 1: Titration von Weißwein mit Natronlauge

**Ergebnis:**

Man erhält Tabelle 1 und Abb.1. Bis zum Äquivalenzpunkt werden  $V = 10$  ml Natronlauge verbraucht.

**Auswertung:**

Mit Hilfe der Titergleichung berechnet man die Konzentration der Weinsäure im Weißwein. Es gilt:

$$\begin{aligned}c_S &= \frac{c_L * V_L * z_L}{V_S * z_S} \\ &= \frac{1\text{mol/l} * 10\text{ml} * 1}{100\text{ml} * 2} \\ &= 0,05\text{mol/l}.\end{aligned}$$

Mit der Molmasse der Weinsäure ergibt sich ein Weinsäuregehalt

$$\begin{aligned}\beta &= 0,05\text{mol/l} * 150\text{g/mol} \\ &= 7,5\text{g/l}.\end{aligned}$$

Der Winzer gibt auf der Weinkarte einen Gehalt

$$\beta = 7,8\text{g/l}$$

an, in guter Übereinstimmung mit dem ermittelten Wert.

**Bemerkung:**

Am Äquivalenzpunkt tritt eine Trübung des Weines auf. Wodurch sie verursacht wird, konnte ich nicht in Erfahrung bringen, möglicherweise durch einen natürlichen Indikator.

**Versuch 10: Säuregehalt von Rotwein****Aufbau:**

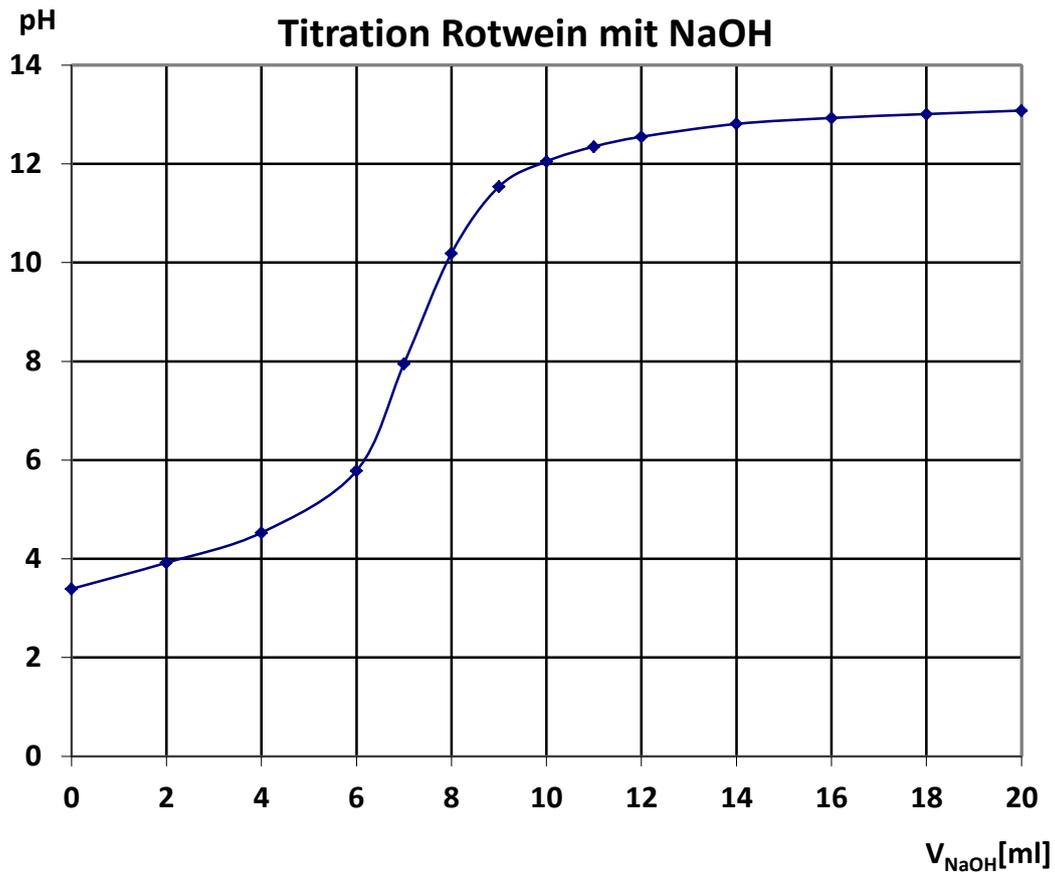
Man benutzt den Versuchsaufbau nach Abb. 1 aus Kapitel 4.1.1. Ein Schreiber bzw. Computer wird nicht benötigt.

**Durchführung:**

Man baut den Versuch auf und legt im Becherglas  $V = 100$  ml Rotwein vor. Man füllt die Bürette mit Natronlauge ( $c$ , ätzend) der Konzentration  $c = 1$  mol/l. Man titriert in ml-Schritten mit insgesamt  $V = 20$  ml Natronlauge (s. Tabelle 1). Nach jeder Zugabe rührt man um, bis sich der pH-Wert stabilisiert hat, liest den Messwert ab und trägt ihn in die Tabelle ein. Man stellt sie mit Excel grafisch dar.

**Ergebnis:**

Man erhält Tabelle 1 und Abb.1. Bis zum Äquivalenzpunkt werden  $V = 7,2$  ml Natronlauge verbraucht.



**Abb.1 : Titration von Rotwein mit Natronlauge**

V <sub>NaOH</sub> [ml]	pH	V <sub>NaOH</sub> [ml]	pH
0	3,39	10	12,05
2	3,92	11	12,35
4	4,53	12	12,55
6	5,78	14	12,81
7	7,95	16	12,93
8	10,19	18	13,01
9	11,54	20	13,08

**Tabelle 1: Titration von Rotwein mit Natronlauge**

**Auswertung:**

Mit Hilfe der Titergleichung berechnet man die Konzentration der Weinsäure im Rotwein. Es gilt:

$$\begin{aligned}
 c_S &= \frac{c_L * V_L * z_L}{V_S * z_S} \\
 &= \frac{1 \text{ mol/l} * 7,2 \text{ ml} * 1}{100 \text{ ml} * 2} \\
 &= 0,036 \text{ mol/l.}
 \end{aligned}$$

Mit der Molmasse der Weinsäure ergibt sich ein Weinsäuregehalt

$$\begin{aligned}\beta &= 0,036 \text{ mol/l} * 150 \text{ g/mol} \\ &= 5,4 \text{ g/l.}\end{aligned}$$

Der Winzer gibt auf der Weinkarte einen Gehalt

$$\beta = 5,5 \text{ g/l}$$

an, in guter Übereinstimmung mit dem ermittelten Wert.

#### **Bemerkungen:**

- 1) Der Säuregehalt des Rotweines ist geringer als der von Weiß- und Rosewein. Dennoch meint man beim Trinken, der Rotwein sei trockener als die beiden anderen Weine. Rotwein wird anders ausgebaut. Die Gärung wird erst später unterbunden, so dass der Restzuckergehalt geringer ist, der Alkoholgehalt mit 12 % jedoch den der anderen Weine mit 9 % bzw. 11 % übersteigt. Der Säuregeschmack wird nicht von der Süße des Restzuckers übertüncht. Manchmal werden Weißweine nachgesüßt, um sie lieblicher zu machen.
- 2) Am Äquivalenzpunkt schlägt die Farbe des Rotweines nach grün um. Offensichtlich enthält er einen oder mehrere organische Farbstoffe, die als Indikator wirken.

#### **Versuch 11: Säuregehalt von Apfelwein**

##### **Aufbau:**

Man benutzt den Versuchsaufbau nach Abb. 1 aus Kapitel 4.1.1. Ein Schreiber bzw. Computer wird nicht benötigt.

##### **Durchführung:**

Man baut den Versuch auf und legt im Becherglas  $V = 100 \text{ ml}$  Apfelwein vor. Man füllt die Bürette mit Natronlauge ( $c$ , ätzend) der Konzentration  $c = 1 \text{ mol/l}$ . Man titriert in ml-Schritten mit insgesamt  $V = 15 \text{ ml}$  Natronlauge (s. Tabelle 1). Nach jeder Zugabe rührt man um, bis sich der pH-Wert stabilisiert hat, liest den Messwert ab und trägt ihn in die Tabelle ein. Man stellt sie mit Excel grafisch dar.

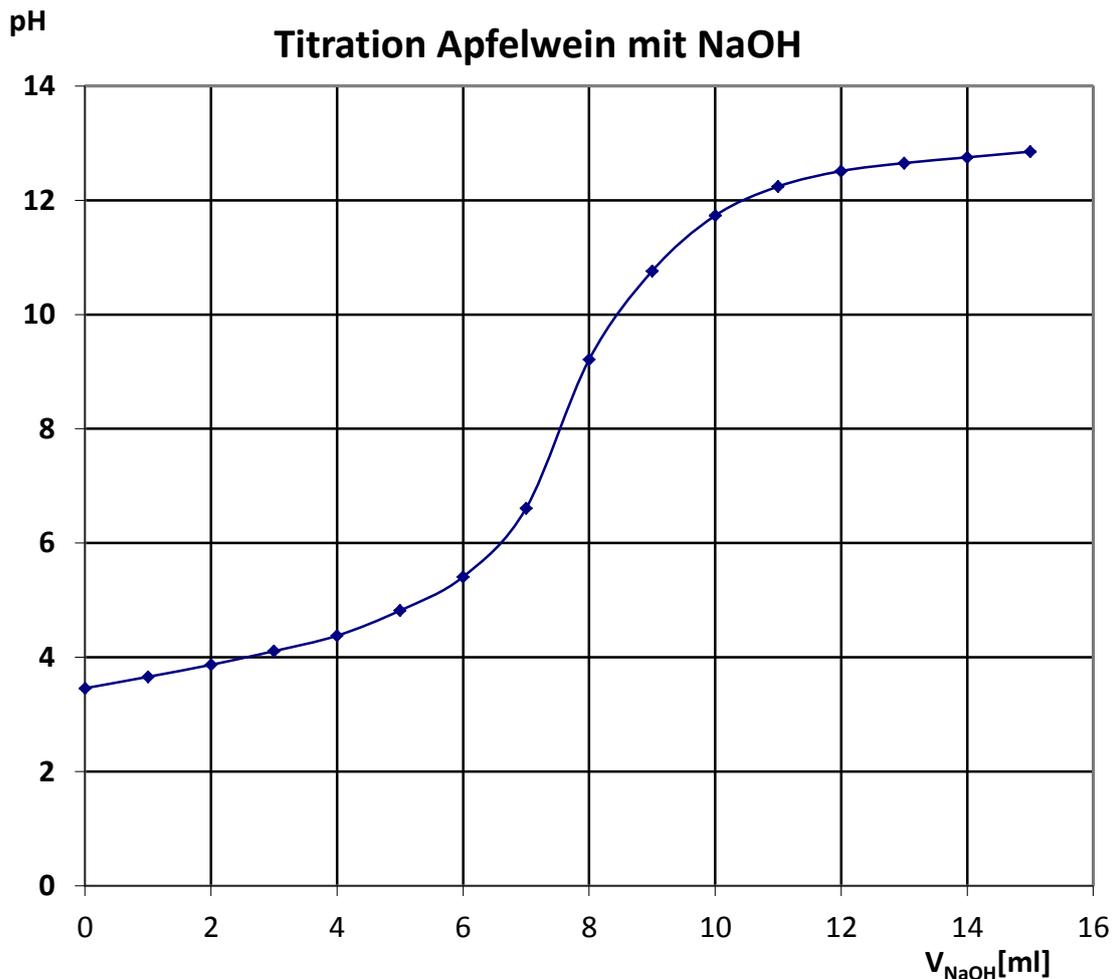
##### **Ergebnis:**

Man erhält Tabelle 1 und Abb.1. Bis zum Äquivalenzpunkt werden  $V = 7,5 \text{ ml}$  Natronlauge verbraucht.

##### **Auswertung:**

Mit Hilfe der Titergleichung (vgl. Versuch 8) berechnet man die Konzentration der Apfelsäure im Apfelwein. Es gilt:

$$\begin{aligned}c_S &= \frac{c_L * V_L * z_L}{V_S * z_S} \\ &= \frac{1 \text{ mol/l} * 7,5 \text{ ml} * 1}{100 \text{ ml} * 2} \\ &= 0,0375 \text{ mol/l.}\end{aligned}$$

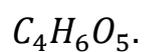


**Abb.1 : Titration von Apfelwein mit Natronlauge**

$V_{\text{NaOH}}[\text{ml}]$	pH	$V_{\text{NaOH}}[\text{ml}]$	pH
0	3,46	8	9,21
1	3,66	9	10,76
2	3,87	10	11,73
3	4,11	11	12,24
4	4,38	12	12,51
5	4,82	13	12,65
6	5,41	14	12,75
7	6,61	15	12,85

**Tabelle 1: Titration von Apfelwein mit Natronlauge**

Apfelsäure hat die Formel



Ihre Molmasse beträgt

$$M(C_4H_6O_5) = (4 * 12 + 6 * 1 + 5 * 16)g/mol$$

$$= 134g/mol.$$

Damit ergibt sich ein Apfelsäuregehalt  $\beta$  von

$$\begin{aligned}\beta &= 0,0375mol/l * 134g/mol \\ &= 5,03g/l.\end{aligned}$$

oder als Weinsäure berechnet ein Gehalt  $\beta$  von

$$\begin{aligned}\beta &= 0,0375mol/l * 150g/mol \\ &= 5,63g/l.\end{aligned}$$

#### **Bemerkungen:**

1. Der selbst hergestellte Apfelwein schmeckt sehr trocken, obwohl sein Säuregehalt geringer ist als der des Rose- und Weißweines. Die Gärung wurde nicht unterbrochen, sondern bis zu Ende sich selbst überlassen. Der Restzuckergehalt dürfte praktisch null sein. Dafür ist der Alkoholgehalt mit ca. 15 % recht hoch, wie eine halbquantitative Bestimmung ergab.
2. Am Äquivalenzpunkt schlägt die Farbe des Apfelweines nach rotbraun um. Offensichtlich enthält er einen oder mehrere organische Farbstoffe, die als Indikator wirken.
3. Der Apfelwein wird in meiner Heimat auch Viez genannt, abgeleitet vom lateinischen Begriff vice vinum, das so viel wie Ersatzwein bedeutet. Da die Römer in der Südeifel wegen der klimatischen Bedingungen keinen Wein anbauen konnten, benutzten sie die reichlich vorhandenen Äpfel, um daraus Wein zu keltern.

#### **Versuch 12: Säuregehalt von Balsamico-Essig**

##### **Aufbau:**

Man benutzt den Versuchsaufbau nach Abb. 1 aus Kapitel 4.1.1. Ein Schreiber bzw. Computer wird nicht benötigt.

##### **Durchführung:**

Man baut den Versuch auf, legt im Becherglas  $V = 10$  ml Balsamico-Essig vor und fügt Wasser bis auf  $V = 100$  ml hinzu. Man füllt die Bürette mit Natronlauge (c, ätzend) der Konzentration  $c = 1$  mol/l. Man titriert in ml-Schritten mit insgesamt  $V = 20$  ml Natronlauge (s. Tabelle 1). Nach jeder Zugabe rührt man um, bis sich der pH-Wert stabilisiert hat, liest den Messwert ab und trägt ihn in die Tabelle ein. Man stellt sie mit Excel grafisch dar.

##### **Ergebnis:**

Man erhält Tabelle 1 und Abb.1. Bis zum Äquivalenzpunkt werden  $V = 9,3$  ml Natronlauge verbraucht.

##### **Auswertung:**

Aus der verbrauchten Menge Natronlauge am Äquivalenzpunkt errechnet man mit Hilfe der Titergleichung

$$c_S = \frac{c_L * V_L * z_L}{V_S * z_S}$$

eine Essigsäurekonzentration

$$c_s = \frac{1 \text{ mol/l} * 9,3 \text{ ml} * 1}{10 \text{ ml} * 1}$$
$$= 0,93 \text{ mol/l.}$$

V <sub>NaOH</sub> [ml]	pH	V <sub>NaOH</sub> [ml]	pH
0	2,94	9	6,15
0,5	3,26	10	10,41
1	3,49	11	11,61
2	3,81	12	12,01
4	4,31	14	12,37
6	4,77	16	12,62
7	5,01	18	12,81
8	5,35	20	12,96

Tabelle 1: Titration von Balsamico-Essig mit Natronlauge

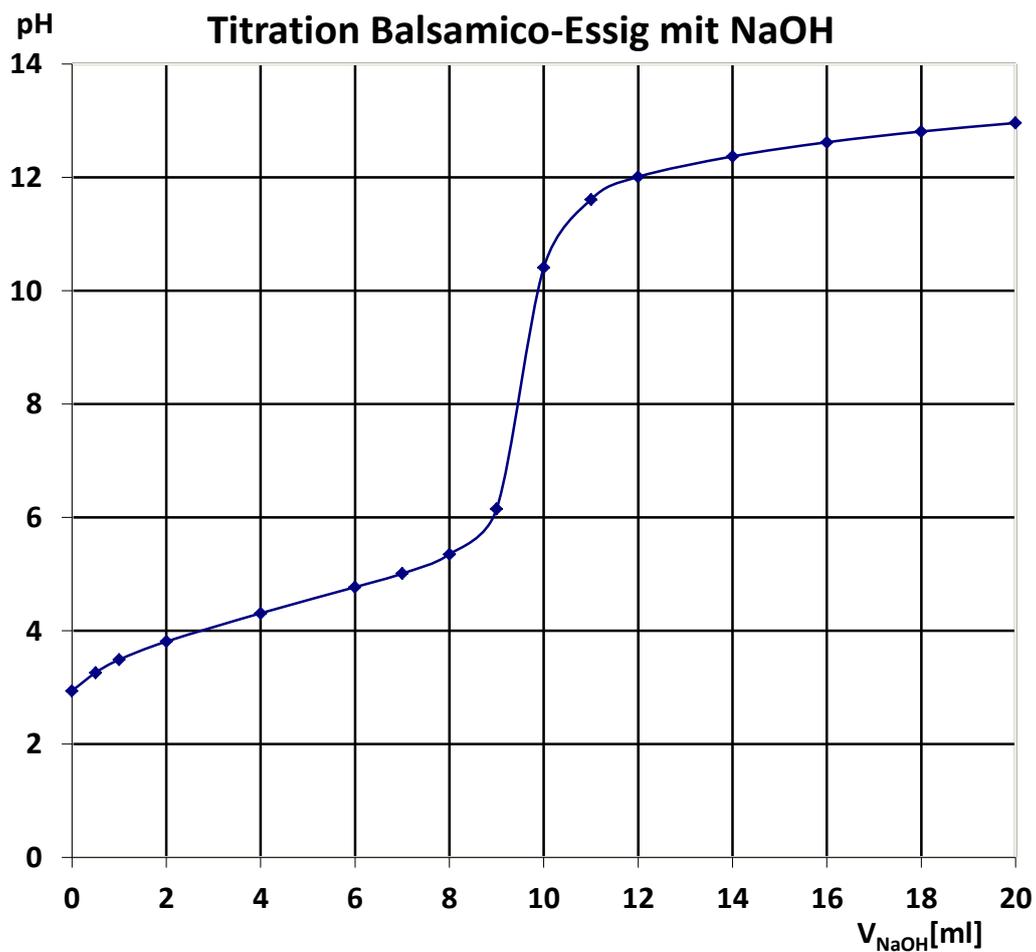
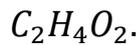


Abb.1 : Titration von Balsamico-Essig mit Natronlauge

Essigsäure hat die Formel



Ihre Molmasse beträgt

$$M(C_2H_4O_2) = (2 * 12 + 4 * 1 + 2 * 16)g/mol \\ = 60g/mol.$$

Damit ergibt sich ein Essigsäuregehalt  $\beta$  von

$$\beta = 0,93mol/l * 60g/mol \\ = 55,8g/l.$$

Balsamico-Essig hat eine Dichte  $\rho$  von

$$\rho = 1030g/l.$$

Damit errechnet man einen Massenprozentgehalt  $m\%$  von

$$m\% = \frac{\beta}{\rho} * 100\% = \frac{55,8g/l}{1030g/l} * 100\% = 5,42\%$$

in guter Übereinstimmung mit der Aufschrift auf der Flasche von

$$m\% = 5,4\%.$$

#### **Bemerkungen:**

Zwei Punkte sind am Verlauf der Titration erwähnenswert.

- 1) Der Kurvenverlauf entspricht fast exakt dem Verlauf der Titration von reiner Essigsäure mit Natronlauge. Der Säuregehalt von Essig beruht fast ausschließlich auf Essigsäure.
- 2) Der Äquivalenzpunkt lässt sich nicht mit Hilfe eines Indikators ermitteln, da der Balsamico-Essig durch Zusatzstoffe fast schwarz ist. Daher ist eine potentiometrische Titration beim Balsamico-Essig das einzig mögliche Verfahren.

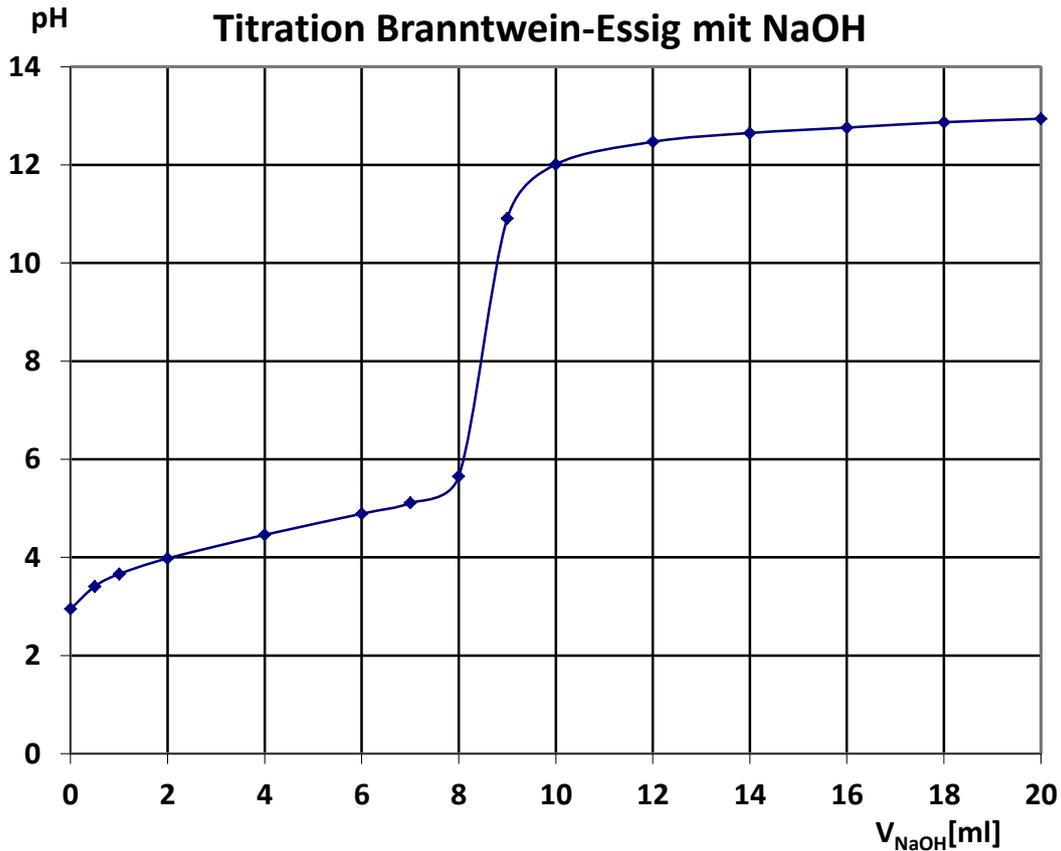
#### **Versuch 13: Säuregehalt von Branntwein-Essig**

##### **Aufbau:**

Man benutzt den Versuchsaufbau nach Abb. 1 aus Kapitel 4.1.1. Ein Schreiber bzw. Computer wird nicht benötigt.

##### **Durchführung:**

Man baut den Versuch auf, legt im Becherglas  $V = 10$  ml Branntwein-Essig vor und fügt Wasser bis auf  $V = 100$  ml hinzu. Man füllt die Bürette mit Natronlauge ( $c$ , ätzend) der Konzentration  $c = 1$  mol/l. Man titriert Milliliter Weise mit insgesamt  $V = 20$  ml Natronlauge (s. Tabelle 1). Nach jeder Zugabe rührt man um, bis sich der pH-Wert stabilisiert hat, liest den Messwert ab und trägt ihn in die Tabelle ein. Man stellt sie mit Excel grafisch dar.



**Abb.1 : Titration von Branntwein-Essig mit Natronlauge**

V <sub>NaOH</sub> [ml]	pH	V <sub>NaOH</sub> [ml]	pH
0	2,95	9	10,91
0,5	3,41	10	12,01
1	3,66	12	12,47
2	3,98	14	12,65
4	4,46	16	12,76
6	4,89	18	12,87
7	5,11	20	12,94
8	5,65		

**Tabelle 1: Titration von Branntwein-Essig mit Natronlauge**

**Ergebnis:**

Man erhält Tabelle 1 und Abb.1. Bis zum Äquivalenzpunkt werden V = 8,5 ml Natronlauge verbraucht.

**Auswertung:**

Aus der verbrauchten Menge Natronlauge am Äquivalenzpunkt errechnet man mit Hilfe der Titergleichung eine Essigsäurekonzentration

$$c_S = \frac{c_L * V_L * z_L}{V_S * z_S}$$

$$= \frac{1 \text{ mol/l} * 8,5 \text{ ml} * 1}{10 \text{ ml} * 1}$$

$$= 0,85\text{mol/l.}$$

Damit ergibt sich ein Essigsäuregehalt  $\beta$  von

$$\begin{aligned}\beta &= 0,85\text{mol/l} * 60\text{g/mol} \\ &= 51\text{g/l.}\end{aligned}$$

Branntwein-Essig hat eine Dichte  $\rho$  von

$$\rho = 1030\text{g/l.}$$

Damit errechnet man einen Massenprozentgehalt  $m\%$  von

$$m\% = \frac{\beta}{\rho} * 100\% = \frac{51\text{g/l}}{1030\text{g/l}} * 100\% = 4,95\%$$

in guter Übereinstimmung mit der Aufschrift auf der Flasche von

$$m\% = 5,0\%.$$

#### **Versuch 14: Säuregehalt von Zitronensaft**

##### **Aufbau:**

Man benutzt den Versuchsaufbau nach Abb. 1 aus Kapitel 4.1.1. Ein Schreiber bzw. Computer wird nicht benötigt.

##### **Durchführung:**

Man baut den Versuch auf, legt im Becherglas  $V = 5$  ml frisch gepressten Zitronensaft vor und fügt Wasser bis auf  $V = 100$  ml hinzu. Man füllt die Bürette mit Natronlauge ( $c$ , ätzend) der Konzentration  $c = 1$  mol/l. Man titriert in ml-Schritten mit insgesamt  $V = 20$  ml Natronlauge (s. Tabelle 1). Nach jeder Zugabe rührt man um, bis sich der pH-Wert stabilisiert hat, liest den Messwert ab und trägt ihn in die Tabelle ein. Man stellt sie mit Excel grafisch dar.

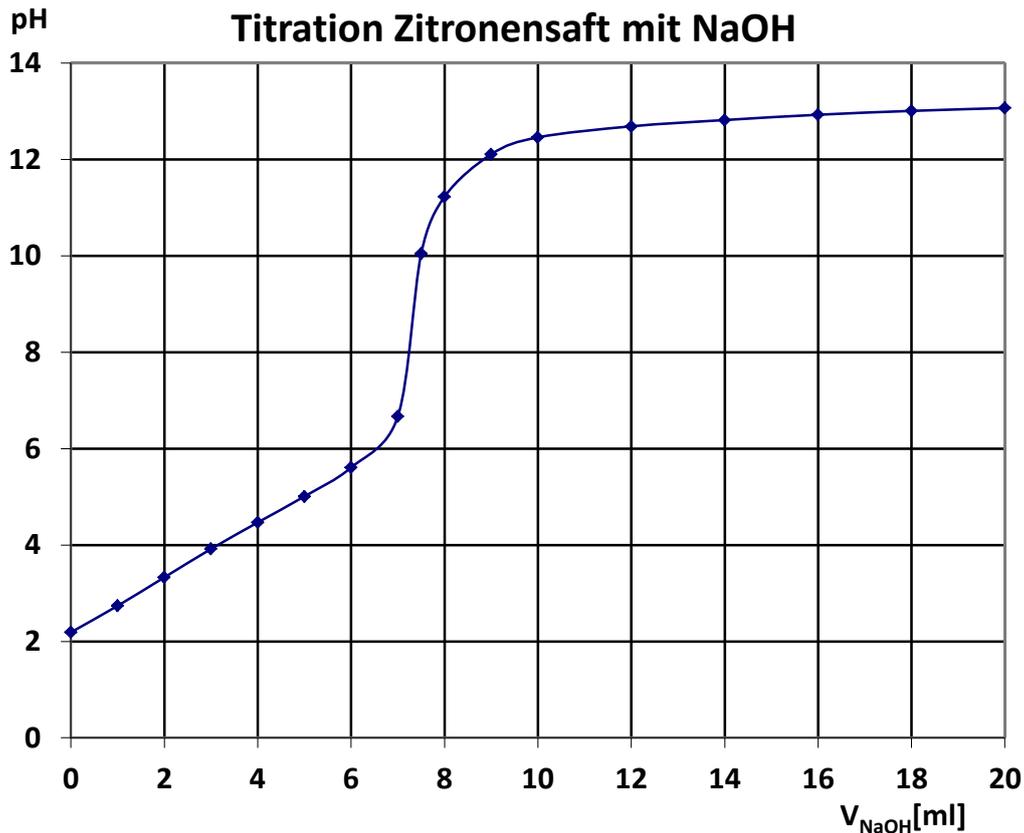
##### **Ergebnis:**

Man erhält Tabelle 1 und Abb.1. Bis zum Äquivalenzpunkt werden  $V = 7,2$  ml Natronlauge verbraucht.

##### **Auswertung:**

Aus der verbrauchten Menge an Natronlauge bis zum Äquivalenzpunkt errechnet man mit Hilfe der Titergleichung die Zitronensäurekonzentration im Zitronensaft. Man erhält:

$$\begin{aligned}c_S &= \frac{c_L * V_L * z_L}{V_S * z_S} \\ &= \frac{1\text{mol/l} * 7,2\text{ml} * 1}{5\text{ml} * 3} \\ &= 0,48\text{mol/l.}\end{aligned}$$

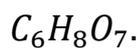


**Abb.1 : Titration von Zitronensaft mit Natronlauge**

V <sub>NaOH</sub> [ml]	pH	V <sub>NaOH</sub> [ml]	pH
0	2,19	8	11,23
1	2,74	9	12,11
2	3,33	10	12,46
3	3,92	12	12,69
4	4,47	14	12,82
5	5,01	16	12,93
6	5,61	18	13,01
7	6,67	20	13,07
7,5	10,05		

**Tabelle 1: Titration von Zitronensaft mit Natronlauge**

Dabei muss man beachten, dass Zitronensäure dreiprotonig ist. Zitronensäure hat die Formel



Ihre Molmasse beträgt:

$$M(C_6H_8O_7) = (6 * 12 + 8 * 1 + 7 * 16)g/mol$$

$$= 192g/mol.$$

Damit ergibt sich ein Zitronensäuregehalt  $\beta$  von

$$\begin{aligned}\beta &= 0,48\text{mol/l} * 192\text{g/mol} \\ &= 91,2\text{g/l}.\end{aligned}$$

Der Zitronensaft hat eine Dichte

$$\rho = 1040\text{g/l}.$$

Damit errechnet man einen Massenprozentgehalt m% von

$$m\% = \frac{\beta}{\rho} * 100\% = \frac{91,2\text{g/l}}{1040\text{g/l}} * 100\% = 8,77\%$$

Der Zitronensäuregehalt von Zitronen kann sehr stark schwanken je nach Herkunft der Zitronen. Er liegt zwischen 5% - 10 %. Der ermittelte Wert liegt genau in diesem Bereich.

#### **Bemerkungen:**

Drei Punkte sind am Verlauf der Titration erwähnenswert.

- 1) Der für eine schwache Säure typische Anstieg der Kurve (s. Versuch Essigsäure mit Natronlauge) zu Beginn der Titration konnte nicht beobachtet werden. Im Zitronensaft liegt offensichtlich von Anfang an ein Puffergemisch aus Zitronensäure und ihren Salzen vor. Daher stellt sich das für die Titration schwacher Säuren typische Pufferverhalten nicht erst nach Zugabe von etwas Natronlauge ein.
- 2) Zitronensäure ist eine dreiprotonige Säure. Man hätte drei Potentialsprünge erwarten können. Sie fehlen jedoch völlig in der Kurve. Offensichtlich liegen die drei  $pK_s$ -Werte der Zitronensäure recht nahe beieinander, da auch in der Titrationskurve der reinen Zitronensäure keine drei getrennten Potentialstufen zu erkennen sind.
- 3) Am Äquivalenzpunkt ändert der Zitronensaft seine Farbe. Sie schlägt von schwach gelb, fast farblos nach intensiv gelb leuchtend um, vergleichbar der Farbe von Zitronenbonbons. Der Zitronensaft enthält offensichtlich einen natürlichen Indikatorfarbstoff. Bei aufbereitetem Zitronensaft, wie man ihn in kleinen Plastikflaschen kaufen kann, fällt der Farbumschlag deutlich geringer aus. Außerdem ist der Zitronensäuregehalt darin um 10-20 % höher.

## 4.2. Fällungsreaktionen

### 4.2.1 Versuchsaufbau

Abb.1 zeigt den erforderlichen Versuchsaufbau

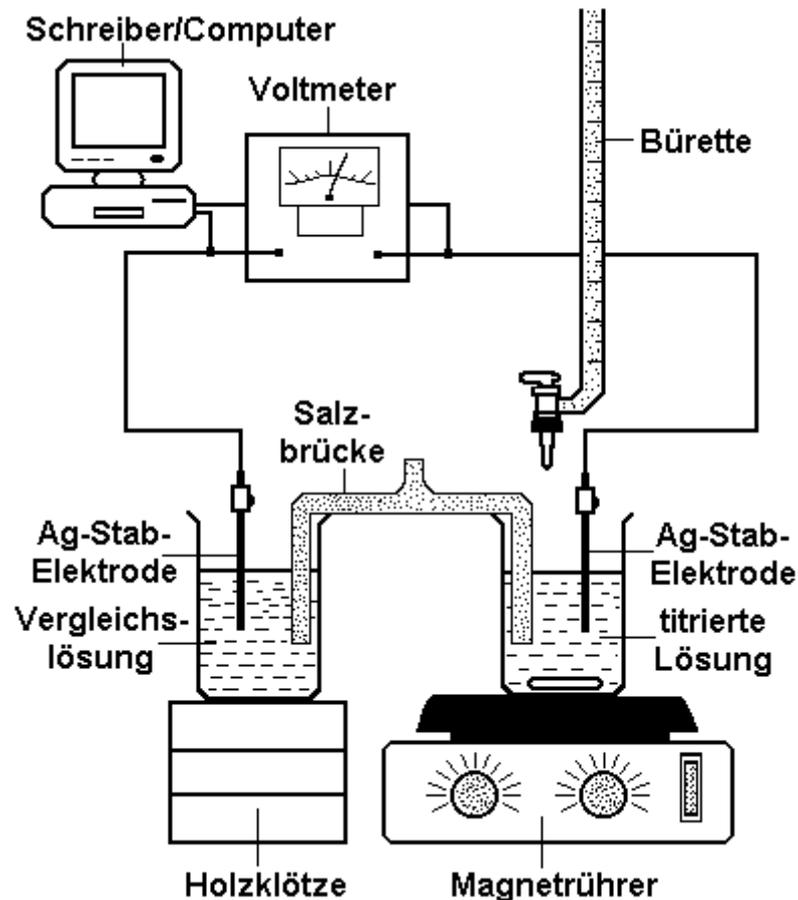


Abb.1: Versuchsaufbau für Fällungstitrationen

Man benötigt folgende Geräte:

- 1) einen Schreiber oder Computer,
- 2) ein Voltmeter,
- 3) eine Bürette,
- 4) zwei Bechergläser 100 ml,
- 5) zwei Silberelektroden,
- 6) mehrere Holzklötze,
- 7) eine Salzbrücke,
- 8) einen Magnetrührer.

Diese Geräte sollten in jeder einigermaßen gut sortierten Chemiesammlung zu finden sein. Statt eines Magnetrührers können sie natürlich auch einen mit Pressluft betriebenen Rührer benutzen. Er sollte nur gewährleisten, dass die Silberelektrode beim Rühren stets gut umspült wird.

Bei der Durchführung der Experimente sollte man folgende Punkte beachten. Man baut zunächst den Versuch gemäß Abb. 1 auf. Dann sollte man sich Gedanken darüber machen, wie empfindlich man den Schreiber/Computer einstellt. Ein verbindlicher Wert lässt sich dafür nicht angeben. Man muss nur vorab mit Hilfe der Nernstschen Gleichung abschätzen, wie groß die Differenz zwischen der Spannung am Anfang der Titration und der Spannung am Ende der Titration in etwa sein wird. Dann wählt man die Empfindlichkeit so, dass die Kurve je nach Spannungsdifferenz zwischen 5 cm und 10 cm hoch wird.

Als nächstes füllt man die Bürette mit der Titerlösung. Die Tropfzahl der Bürette pro Sekunde stellt man so ein, dass die Kurve, wenn man einen Schreiber benutzt, etwa 16 – 17 cm breit wird (s. Kapitel 4.1). Die Bürette wird mit einem Stopfen verschlossen. Man pipettiert die zu titrierende Lösung ins Becherglas, bringt die Bürette mit dem Ausfluss über das Becherglas, schaltet den Rührer und den Schreiber/Computer ein und entfernt den Stopfen aus der Bürette. Nach Zufluss der gewünschten Titermenge schließt man den Hahn der Bürette, lässt den Schreiber/Computer noch kurz laufen und stoppt dann den Papiervorschub. Auf diese Art und Weise habe ich die im folgenden Kapitel vorgestellten Kurven aufgenommen und wie in Kapitel 4.1 erläutert aufbereitet.

## 4.2.2 Versuche

### Versuch 1: Silbernitratlösung mit Natriumchloridlösung

#### **Aufbau:**

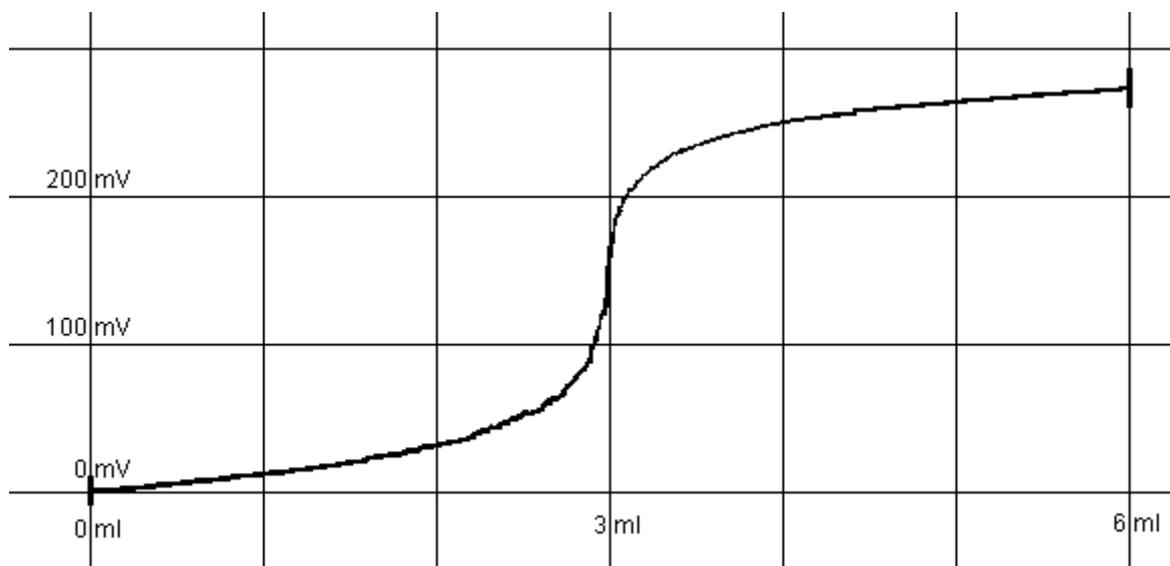
Man benutzt den Versuchsaufbau nach Abb. 1 aus Kapitel 4.2.1.

#### **Durchführung:**

Man baut den Versuch auf und legt in beiden Bechergläsern je  $V = 100$  ml Silbernitratlösung der Konzentration  $c = 0,003$  mol/l vor. Man füllt die Bürette mit Natriumchloridlösung der Konzentration  $c = 0,1$  mol/l. Man titriert wie oben beschrieben mit  $V = 6$  ml Natriumchloridlösung.

#### **Ergebnis:**

Man erhält die Kurve in Abb. 1. Am Äquivalenzpunkt wurden  $V = 3$  ml Natriumchloridlösung verbraucht.



**Abb.1: Experimentelle Kurve: Titration von Silbernitratlösung mit Natriumchloridlösung**

#### **Auswertung:**

Da zu Beginn in beiden Halbzellen die gleiche Konzentration an  $\text{Ag}^+$ -Ionen herrscht, haben beide Halbzellen zunächst das gleiche elektrochemische Potential. Die Spannung zwischen ihnen beträgt  $U = 0$  V. Durch die konstante Zugabe der  $\text{Cl}^-$ -Ionen fällt immer mehr  $\text{AgCl}$  aus. Dadurch sinkt die  $\text{Ag}^+$ -Konzentration in der Messhalbzelle zunächst relativ gleichmäßig. In der Nähe des Äquivalenzpunktes nimmt die Konzentration der  $\text{Ag}^+$ -Ionen sprunghaft ab, da hier ein Tropfen  $\text{NaCl}$ -Lösung genügt, um die restlichen  $\text{Ag}^+$ -Ionen fast vollständig auszufällen. Es liegt eine gesättigte Lösung von  $\text{AgCl}$  vor. Die Konzentration der  $\text{Ag}^+$ -Ionen wird folglich nur noch durch das Löslichkeitsgleichgewicht von  $\text{AgCl}$  bestimmt. Da das sehr klein ist, ist auch die Konzentration der  $\text{Ag}^+$ -Ionen sehr gering. Weiterer Zusatz von  $\text{NaCl}$  verringert die  $\text{Ag}^+$ -Konzentration zwar weiter, aber relativ gleichmäßig, da die  $\text{Cl}^-$ -Konzentration gleichmäßig ansteigt.

Mit Hilfe des Löslichkeitsproduktes von  $\text{AgCl}$  und der Nernstschen Gleichung lässt sich die Titration quantitativ beschreiben. Um die Spannung zwischen den beiden Halbzellen zu jedem beliebigen Zeitpunkt errechnen zu können, muss man die momentane Konzentration der  $\text{Ag}^+$ -Ionen kennen. Sie ergibt sich aus dem Löslichkeitsprodukt. Setzt man ihre Gleichgewichtskonzentration gleich  $x$ , so gilt

$$[Ag^+] = x$$

und

$$[Cl^-] = c(Cl^-) - (c(Ag^+) - x)$$

Das Löslichkeitsprodukt lautet somit:

$$L(AgCl) = [Ag^+] * [Cl^-] = x * (c(Cl^-) - (c(Ag^+) - x))(1).$$

Darin sind  $c(Cl^-)$  und  $c(Ag^+)$  die Anfangskonzentrationen der betreffenden Ionen und  $[Ag^+]$  und  $[Cl^-]$  jeweils die momentanen Gleichgewichtskonzentrationen. Die Konzentration  $c(Cl^-)$  ändert sich durch die fortlaufende Zugabe von NaCl ständig. Von den zugegebenen  $Cl^-$ -Ionen bleiben nach der Reaktion noch die übrig, die nicht von  $Ag^+$ -Ionen gefällt wurden. Somit muss man von der Anfangskonzentration der  $Cl^-$ -Ionen die Konzentration der  $Ag^+$ -Ionen abziehen, die ausgefällt wurden, da die beiden Ionen im Verhältnis 1:1 miteinander reagieren. Die Konzentration der umgesetzten  $Ag^+$ -Ionen ist aber gleich der anfänglichen Konzentration  $c(Ag^+)$  der  $Ag^+$ -Ionen abzüglich der noch vorhandenen Gleichgewichtskonzentration  $[Ag^+]$ , also  $x$ . Die quadratische Gleichung 1 kann man mit der bekannten pq-Formel

$$x_{1,2} = -\frac{p}{2} \pm \sqrt{\frac{p^2}{4} - q}$$

lösen mit

$$p = c(Cl^-) - c(Ag^+)$$

$$q = -L(AgCl) \quad (2).$$

Nur das positive Vorzeichen vor der Wurzel liefert ein chemisch sinnvolles Ergebnis. Die jeweilige Anfangskonzentration der  $Cl^-$ -Ionen errechnet sich wie folgt:

$$\begin{aligned} c(Cl^-) &= \frac{c_0(Cl^-) * V(Cl^-)}{V_{ges}} \\ &= \frac{0,1 \text{ mol/l} * V(Cl^-)}{0,1 \text{ l} + V(Cl^-)}. \end{aligned}$$

Darin ist  $V_{ges}$  das gesamte Volumen der Lösung, das man nach der Zugabe der  $Cl^-$ -Ionen jeweils erhält und  $c_0(Cl^-)$  die ursprüngliche Konzentration der zugesetzten NaCl-Lösung. Um die quadratische Gleichung für jeden beliebigen Zeitpunkt der Titration lösen zu können, fehlt noch die jeweilige Anfangskonzentration  $c(Ag^+)$  der  $Ag^+$ -Ionen. Zu Beginn beträgt sie jedenfalls

$$c_0(\text{Ag}^+) = 0,003 \text{ mol/l.}$$

Diese ursprüngliche Konzentration wird während der Titration durch die zugesetzte Natriumchloridlösung genauso wie die NaCl-Lösung selbst verdünnt, so dass sie sich stetig ändert. Es gilt nach der Zugabe von  $V(\text{Cl}^-)$ :

$$\begin{aligned} c(\text{Ag}^+) &= \frac{c_0(\text{Ag}^+) * V(\text{Ag}^+)}{V_{ges}} \\ &= \frac{0,003 \text{ mol/l} * 0,1 \text{ l}}{0,1 \text{ l} + V(\text{Cl}^-)}. \end{aligned}$$

Mit Hilfe der beiden Konzentrationsangaben  $c(\text{Ag}^+)$  und  $c(\text{Cl}^-)$  und dem Wert

$$L(\text{AgCl}) = 1,7 * 10^{-10} (\text{mol/l})^2$$

kann man zu jedem Zeitpunkt mit der pq-Formel und den Werten aus (2)  $x$  errechnen. Der Wert für  $x$  wird im letzten Rechenschritt benutzt, um mit der Nernstschen Gleichung die Spannung zwischen den beiden Halbzellen zu ermitteln. Es gilt:

$$\begin{aligned} U &= E(\text{Bezugshalbzelle}) - E(\text{Messhalbzelle}) \\ &= E_0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,058V * \log c(\text{Ag}^+) \\ &\quad - E_0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,058V * \log[\text{Ag}^+] \\ &= 0,058V * (\log c(\text{Ag}^+) - \log[\text{Ag}^+]). \end{aligned}$$

Damit hat man alle Informationen zur Verfügung, um z.B. mit Excel die Spannung zu jedem beliebigen Zeitpunkt zu errechnen. Man erhält die Kurve in Abb.2. Dabei muss man beachten, dass in Excel die Funktion  $\log$  dem natürlichen und nicht dem Zehnerlogarithmus entspricht. Entweder berücksichtigt man in Excel einen Umrechnungsfaktor zwischen dem natürlichen und dem Zehnerlogarithmus, oder man arbeitet mit der Funktion  $\log_{10}$  in Excel.

V[ml]	$U_{th}$ [mV]	$U_{exp}$ [mV]
0	0	0
1	10,2	10
2	27,7	25
3	136,3	155
4	244,3	250
5	261,3	270
6	271,1	280

**Tabelle 1: Titration von Silbernitratlösung mit Natriumchloridlösung**

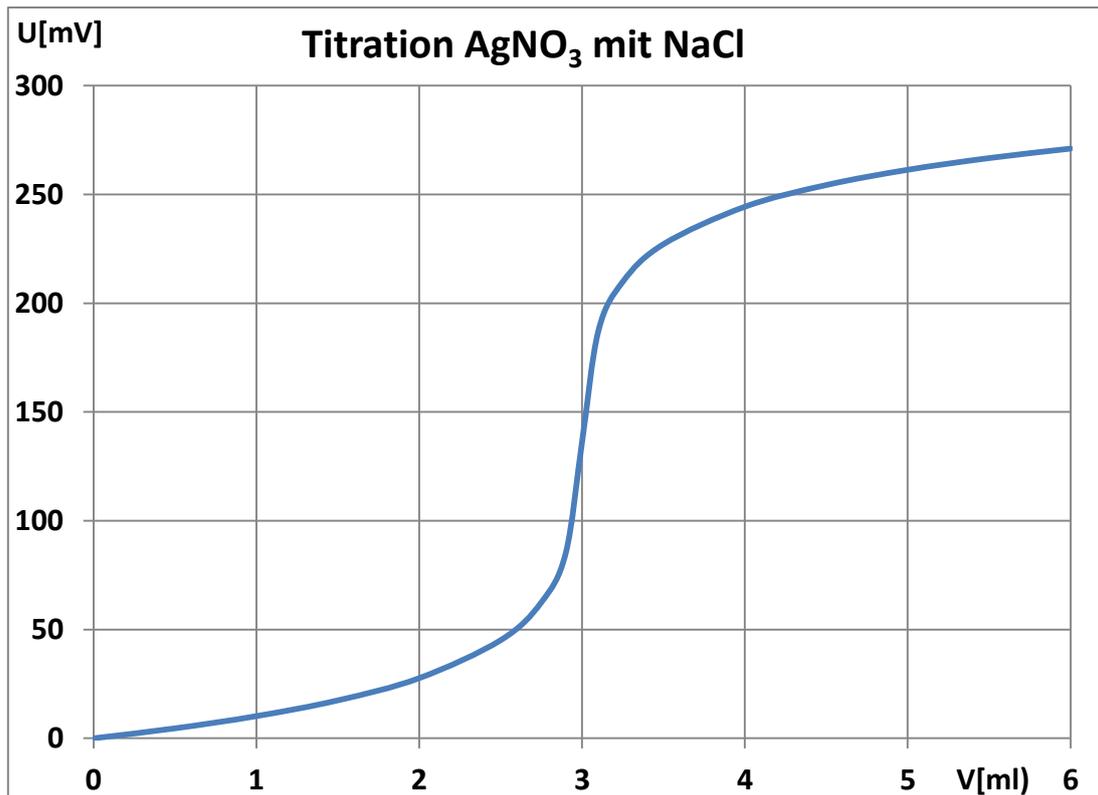


Abb.2: Theoretische Kurve: Titration von Silbernitratlösung mit Natriumchloridlösung

Beide Kurven ähneln sich in ihrem grundsätzlichen Verlauf sehr. Vergleicht man die experimentell bzw. theoretisch ermittelten Spannungswerte für einige ausgewählte Punkte miteinander, so erhält man Tabelle 1. Man erkennt, dass die gemessenen und berechneten Werte recht gut übereinstimmen.

### **Versuch 2: Silbernitratlösung mit Kaliumrhodanidlösung**

#### **Aufbau:**

Man benutzt den Versuchsaufbau nach Abb. 1 aus Kapitel 4.2.1.

#### **Durchführung:**

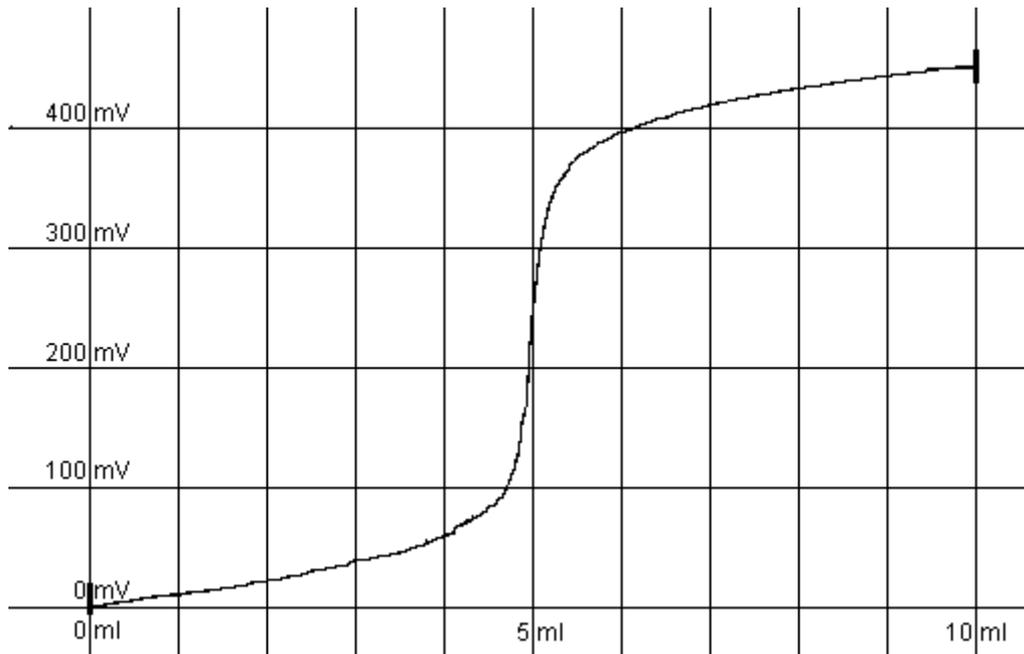
Man baut den Versuch auf und legt in beiden Bechergläsern je  $V = 50$  ml Silbernitratlösung der Konzentration  $c = 0,01$  mol/l vor. Man füllt die Bürette mit Kaliumrhodanidlösung der Konzentration  $c = 0,1$  mol/l. Man titriert wie oben beschrieben mit  $V = 10$  ml Kaliumrhodanidlösung.

#### **Ergebnis:**

Man erhält die Kurve in Abb. 1. Am Äquivalenzpunkt wurden  $V = 5$  ml Natriumchloridlösung verbraucht.

#### **Auswertung:**

Der Kurvenverlauf lässt sich genauso erklären wie bei Versuch 1. Nur geht jetzt das Löslichkeitsprodukt von AgSCN in die Überlegungen mit ein. Daher will ich an diesem Versuch zeigen, wie man aus der Titrationskurve das Löslichkeitsprodukt von AgSCN ermitteln kann. Am Äquivalenzpunkt liest man eine Spannung  $U = 250$  mV ab. Mit diesem Wert kann man mit Hilfe der Nernstschen Gleichung das Konzentrationsverhältnis in beiden Halbzellen am Äquivalenzpunkt errechnen. Es gilt zunächst:



**Abb.1: Experimentelle Kurve: Titration von Silbernitratlösung mit Kaliumrhodanidlösung**

$$\begin{aligned}
 U &= E(\text{Bezugshalbzelle}) - E(\text{Messhalbzelle}) \\
 &= E_0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,058V * \log c(\text{Ag}^+) \\
 &\quad - E_0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,058V * \log[\text{Ag}^+] \\
 &= 0,058V * (\log c(\text{Ag}^+) - \log[\text{Ag}^+]) \\
 &= 0,058V * \log \frac{c(\text{Ag}^+)}{[\text{Ag}^+]}.
 \end{aligned}$$

Darin ist  $c(\text{Ag}^+)$  die feste  $\text{Ag}^+$ -Konzentration in der Bezugshalbzelle und  $[\text{Ag}^+]$  die Konzentration in der Messhalbzelle am Äquivalenzpunkt. Stellt man diese Gleichung nach dem Verhältnis der beiden Konzentrationen um, so erhält man

$$\frac{c(\text{Ag}^+)}{[\text{Ag}^+]} = 10^{\frac{0,25V}{0,058V}} = 20434.$$

Aus der Kurve kann man ferner die Anfangskonzentration und damit auch die Konzentration in der Bezugshalbzelle errechnen, und zwar mit Hilfe der Titergleichung:

$$\begin{aligned}
 c(\text{Ag}^+) &= \frac{c(\text{SCN}^-) * V(\text{SCN}^-) * z(\text{SCN}^-)}{V(\text{Ag}^+) * z(\text{Ag}^+)} \\
 &= \frac{0,1 \text{ mol/l} * 0,005 \text{ l} * 1}{0,05 \text{ l} * 1} = 0,01 \text{ mol/l}.
 \end{aligned}$$

Daraus ergibt sich für die  $\text{Ag}^+$ -Ionenkonzentration am Äquivalenzpunkt:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{c(\text{Ag}^+)}{20434} = 4,9 * 10^{-7} \text{ mol/l.}$$

Da nach den Überlegungen zu Versuch 4.2.1 am Äquivalenzpunkt eine gesättigte Lösung von  $\text{AgSCN}$  vorliegt, muss die  $\text{SCN}^-$ -Konzentration auch

$$[\text{SCN}^-] = 4,9 * 10^{-7} \text{ mol/l}$$

betragen. Folglich errechnet man für das Löslichkeitsprodukt von  $\text{AgSCN}$ :

$$\begin{aligned} L(\text{AgSCN}) &= [\text{Ag}^+] * [\text{SCN}^-] \\ &= (4,9 * 10^{-7} \text{ mol/l})^2 \\ &= 2,4 * 10^{-13} (\text{mol/l})^2 \end{aligned}$$

bzw.

$$p_L = -\log L = 12,6.$$

In der Literatur findet man meist einen Wert von  $p_L = 12$  in guter Übereinstimmung mit dem errechneten Wert.

## 4.3 Redoxreaktionen

### 4.3.1 Versuchsaufbau

Den erforderlichen Versuchsaufbau zeigt Abb.1

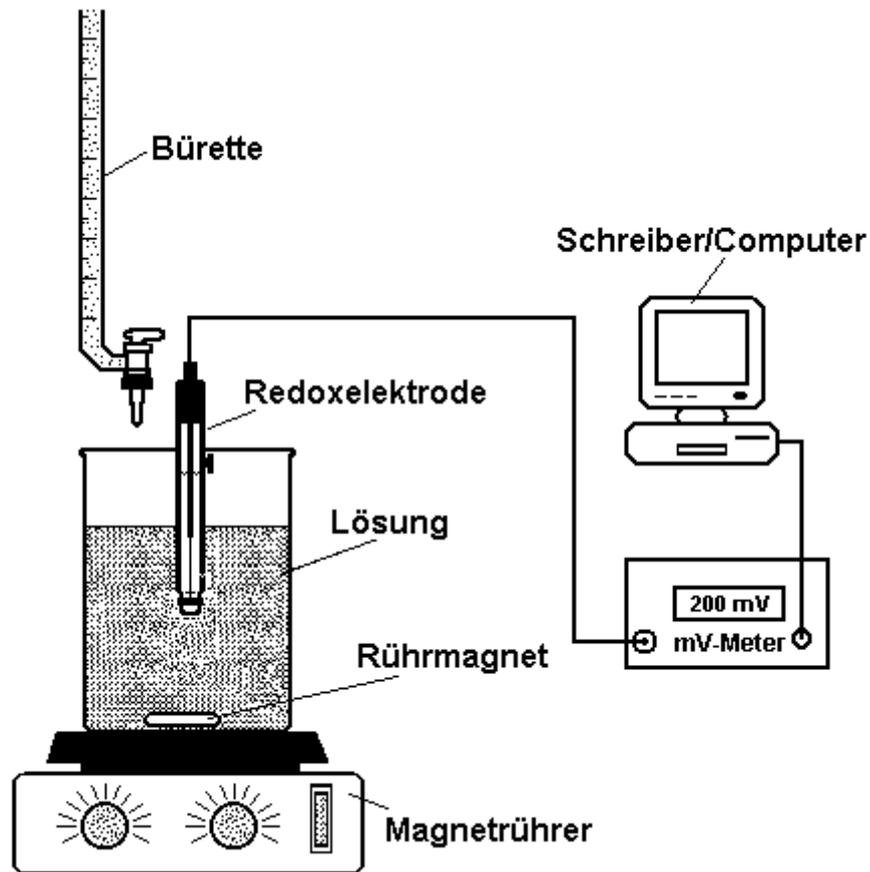


Abb.1: Versuchsaufbau für Redox titrationen

Man benötigt folgende Geräte:

- 1) eine Bürette,
- 2) eine Redoxelektrode,
- 3) ein Becherglas 100 ml,
- 4) einen Magnetrührer,
- 5) ein Voltmeter,
- 6) einen Schreiber/Computer.

Bei der Versuchsdurchführung beachten Sie bitte die Anmerkungen in Kapitel 4.1.

### 4.3.2 Versuche

#### Versuch 1: Eisen(II)chlorid mit Cer(IV)sulfat

##### **Aufbau:**

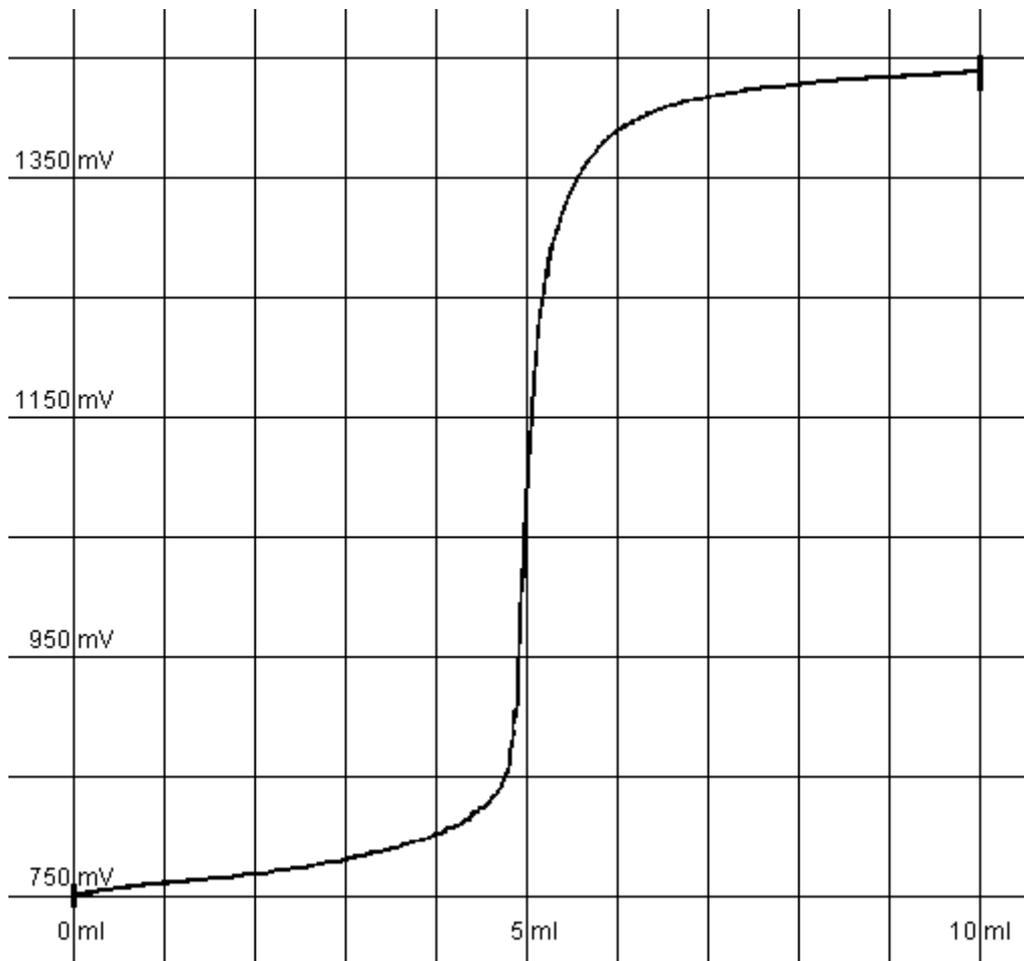
Man benutzt den Versuchsaufbau nach Abb. 1 aus Kapitel 4.3.1.

##### **Durchführung:**

Man baut den Versuch auf und legt im Becherglas  $V = 50$  ml Eisen(II)-chloridlösung der Konzentration  $c = 0,01$  mol/l vor. Man setzt der Vorlage  $m = 0,1$  g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  zu. Man füllt die Bürette mit Cer(IV)-sulfatlösung der Konzentration  $c = 0,1$  mol/l. Man titriert wie in Kapitel 4.1 beschrieben mit  $V = 10$  ml Cer(IV)sulfatlösung.

##### **Ergebnis:**

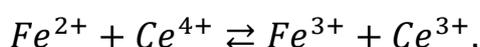
Man erhält die Kurve in Abb. 1. Am Äquivalenzpunkt wurden  $V = 5$  ml Cer(IV)sulfatlösung verbraucht.



**Abb.1: Experimentelle Kurve für die Titration von Eisen(II)-chloridlösung mit Cer(IV)-sulfatlösung**

##### **Auswertung:**

Die Reaktion läuft nach folgender Reaktionsgleichung ab:



Das Massenwirkungsgesetz lautet mit  $K$  als MWG-Konstante:

$$K = \frac{[Fe^{3+}] * [Ce^{3+}]}{[Fe^{2+}] * [Ce^{4+}]} \quad (1).$$

Um K zu ermitteln, muss man die Nernstsche Gleichung heranziehen. Für die Spannung zwischen einer  $Fe^{2+}|Fe^{3+}$  und einer  $Ce^{3+}|Ce^{4+}$  Zelle gilt:

$$\begin{aligned} U &= E(Ce^{3+}|Ce^{4+}) - E(Fe^{2+}|Fe^{3+}) \\ &= E_0(Ce^{3+}|Ce^{4+}) + \frac{R * T}{z_1 * F} * \ln\left(\frac{c(Ce^{4+})}{c(Ce^{3+})}\right) \\ &\quad - E_0(Fe^{2+}|Fe^{3+}) - \frac{R * T}{z_2 * F} * \ln\left(\frac{c(Fe^{3+})}{c(Fe^{2+})}\right) \quad (2). \end{aligned}$$

Darin ist R die allgemeine Gaskonstante, T die absolute Temperatur, z die Wertigkeit des Redoxpaares und F die Faradaykonstante. Hat sich das dynamische Gleichgewicht zwischen den beiden Halbzellen eingestellt, so ist die Spannung auf  $U = 0$  V gesunken. Beide Potentiale sind gleich. Es werden keine Elektronen zwischen den Halbzellen ausgetauscht. Aus Gleichung (2) folgt mit den Gleichgewichtskonzentrationen:

$$\begin{aligned} E_0(Fe^{2+}|Fe^{3+}) - E_0(Ce^{3+}|Ce^{4+}) \\ = \frac{R * T}{z * F} * \left( \ln\left(\frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]}\right) - \ln\left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}\right) \right) \quad (3), \end{aligned}$$

da  $z = z_1 = z_2$ . Fasst man die beiden Logarithmen in der Klammer zusammen, so vereinfacht sich Gleichung (3) zu

$$E_0(Fe^{2+}|Fe^{3+}) - E_0(Ce^{3+}|Ce^{4+}) = \frac{R * T}{z * F} * \ln\left(\frac{[Ce^{4+}] * [Fe^{2+}]}{[Ce^{3+}] * [Fe^{3+}]}\right) \quad (4).$$

Vergleicht man den Ausdruck unter dem Logarithmus mit Gleichung (1), so stellt man fest, dass er dem Kehrwert der MWG-Konstanten K entspricht. Somit kann man Gleichung (4) auch wie folgt schreiben,

$$U_0 = \frac{R * T}{z * F} * \ln\left(\frac{1}{K}\right) \quad (5)$$

wenn man die Differenz der beiden Normalpotentiale noch mit  $U_0$  abkürzt. Stellt man Gleichung (5) nach K um, so erhält man letztendlich:

$$K = \exp\left(\frac{-U_0 * z * F}{R * T}\right).$$

Mit

$$U_0 = 0,76V - 1,44V = -0,68V,$$

$$z = 1,$$

$$F = 96485C/mol,$$

$$R = 8,31J/(mol * K),$$

$$T = 293K$$

erhält man für K:

$$K = 5 * 10^{11}.$$

Da der Wert für K sehr hoch ist, läuft die Reaktion zwischen den  $Fe^{2+}$ -Ionen und den  $Ce^{4+}$ -Ionen praktisch vollständig ab. Solange also genügend  $Fe^{2+}$ -Ionen vorliegen, werden die zugesetzten  $Ce^{4+}$ -Ionen nahezu vollständig verbraucht. Das aber hat zur Folge, dass vor dem Äquivalenzpunkt die Konzentration an  $Fe^{2+}$ -Ionen zunächst kontinuierlich sinkt, da  $Ce^{4+}$ -Ionen gleichmäßig zugegeben werden. Die Konzentration der  $Ce^{4+}$ -Ionen bleibt äußerst gering, steigt aber nach dem Prinzip von Le Chatelier stetig an. Sinkt die Konzentration eines der beiden Edukte, so muss die Konzentration des anderen steigen, damit das Gleichgewicht erhalten bleibt, zumal die Konzentrationen der beiden Produkte  $Fe^{3+}$  und  $Ce^{3+}$  ebenfalls gleichmäßig zunehmen. Da die  $Fe^{2+}$ -Konzentration sinkt, die  $Fe^{3+}$ -Konzentration dagegen steigt, erhöht sich das  $Fe^{2+}|Fe^{3+}$ -Potential gemäß der Gleichung

$$E(Fe^{2+}|Fe^{3+}) = E_0(Fe^{2+}|Fe^{3+}) + \frac{R * T}{z * F} * \ln \left( \frac{c(Fe^{3+})}{c(Fe^{2+})} \right) \quad (6)$$

langsam. Das gleiche gilt für das  $Ce^{3+}|Ce^{4+}$ -Potential, da beide Potentiale stets gleich sind. Nach den obigen Überlegungen steigen zwar beide Cerkonzentrationen, die Konzentration an  $Ce^{4+}$ -Ionen nimmt aber gemäß dem Massenwirkungsgesetz relativ gesehen stärker zu, so dass sich gemäß der Gleichung

$$E(Ce^{3+}|Ce^{4+}) = E_0(Ce^{3+}|Ce^{4+}) + \frac{R * T}{z * F} * \ln \left( \frac{c(Ce^{4+})}{c(Ce^{3+})} \right) \quad (7)$$

auch das  $Ce^{3+}|Ce^{4+}$ -Potential langsam erhöht. In der Nähe des Äquivalenzpunktes sinkt die Konzentration der  $Fe^{2+}$ -Ionen schlagartig sehr stark ab, während die  $Fe^{3+}$ -Konzentration nahezu konstant bleibt. Daher macht das  $Fe^{2+}|Fe^{3+}$ -Potential in der Nähe des Äquivalenzpunktes nach Gleichung 6 einen gewaltigen Sprung nach oben. Das Gleiche gilt nach Gleichung 7 für das  $Ce^{3+}|Ce^{4+}$ -Potential, da am Äquivalenzpunkt die  $Ce^{4+}$ -Konzentration sprunghaft ansteigt, die  $Ce^{3+}$ -Konzentration aber fast gleich bleibt. Nach dem Äquivalenzpunkt nimmt die Konzentration der  $Ce^{4+}$ -Ionen fast gleichmäßig weiter zu, da sie nicht mehr umgesetzt werden, während die Konzentration an  $Ce^{3+}$ -Ionen sich kaum noch ändert. Das  $Ce^{3+}|Ce^{4+}$ -Potential steigt langsam weiter an. Das gilt auch für das  $Fe^{2+}|Fe^{3+}$ -Potential. Das kann man ebenfalls mit Hilfe des Prinzips von Le Chatelier erklären. Erhöht man die Konzentration an  $Ce^{4+}$ -Ionen, so verschiebt sich das Gleichgewicht mehr auf die Seite der Produkte. Die Kon-

zentration der  $Fe^{3+}$ -Ionen steigt, die der  $Fe^{2+}$ -Ionen sinkt ein wenig. Dadurch erhöht sich gemäß Gleichung 6 auch das  $Fe^{2+}|Fe^{3+}$ -Potential geringfügig.

Die Potentiale lassen sich zu jedem Zeitpunkt genau berechnen, wenn man das MWG aus Gleichung 1 und die Gleichungen für die Potentiale 6 oder 7 mathematisch exakt auswertet. Da die  $Fe^{3+}$ -Ionen und die  $Ce^{3+}$ -Ionen im Verhältnis 1:1 durch die Reaktion gebildet werden, ist es sinnvoll, die Gleichgewichtskonzentration  $[Ce^{3+}]$  der  $Ce^{3+}$ -Ionen gleich  $x$  zu setzen. Bei der Gleichgewichtskonzentration  $[Fe^{3+}]$  der  $Fe^{3+}$ -Ionen muss man noch ihre Ausgangskonzentration  $c(Fe^{3+})$  berücksichtigen. Sie ist nicht null, da zu Beginn etwas  $FeCl_3$  zugesetzt wurde, um ein definiertes Anfangspotential zu erhalten. Damit gilt insgesamt:

$$[Fe^{3+}] = c(Fe^{3+}) + x$$

$$[Ce^{3+}] = x$$

$$[Fe^{2+}] = c(Fe^{2+}) - x$$

$$[Ce^{4+}] = c(Ce^{4+}) - x.$$

Darin sind  $c(Fe^{2+})$  und  $c(Ce^{4+})$  die ursprünglichen Konzentrationen der betreffenden Ionen. Um ihre Gleichgewichtskonzentrationen zu erhalten, muss man von diesen Konzentrationen die Konzentrationen abziehen, die während der Reaktion umgesetzt werden. Diese entsprechen aber der Gleichgewichtskonzentration der  $Ce^{3+}$ -Ionen, also  $x$ , da die beteiligten Ionen im Verhältnis 1:1 miteinander reagieren. Setzt man diese Werte ins MWG nach Gleichung 1 ein, so ergibt sich:

$$K = \frac{(c(Fe^{3+}) + x) * x}{(c(Fe^{2+}) - x) * (c(Ce^{4+}) - x)} \quad (1).$$

Es liegt eine quadratische Gleichung vor, die man mit der bekannten pq-Formel

$$x_{1,2} = -\frac{p}{2} \pm \sqrt{\frac{p^2}{4} - q}$$

nach  $x$  auflösen kann, wobei in diesem Fall  $p$  und  $q$  folgende Werte annehmen:

$$p = -\frac{K * (c(Fe^{2+}) + c(Ce^{4+})) + c(Fe^{3+})}{K - 1}$$

$$q = \frac{K * c(Fe^{2+}) * c(Ce^{4+})}{K - 1} \quad (2).$$

Man benötigt noch die jeweiligen Anfangskonzentrationen  $c(Fe^{2+})$ ,  $c(Fe^{3+})$  und  $c(Ce^{4+})$ . Zu Beginn gilt jedenfalls für  $c(Fe^{2+})$  bzw.  $c(Fe^{3+})$  aufgrund der zugesetzten Stoffmengen (s. Versuchsdaten):

$$c(Fe^{2+}) = 0,01 \text{ mol/l}$$

und

$$n(Fe^{3+}) = \frac{m(FeCl_3 * 6H_2O)}{M(FeCl_3 * 6H_2O)} = 0,00037 mol$$

und damit mit  $V_0 = 0,05 l$

$$c(Fe^{3+}) = \frac{n(Fe^{3+})}{V_0} = 0,0074 mol/l.$$

Diese ursprünglichen Konzentrationen werden während der Titration durch die zugesetzte Cersulfatlösung verdünnt, so dass sie sich stetig ändern. Es gilt nach der Zugabe von  $V(Ce^{4+})$

$$c(Fe^{2+}) = \frac{0,01 mol/l * 0,05 l}{0,05 l + V(Ce^{4+})}$$

und

$$c(Fe^{3+}) = \frac{0,0074 mol/l * 0,05 l}{0,05 l + V(Ce^{4+})}.$$

Aber auch die zugesetzte Cersulfatlösung wird durch das stetig steigende Gesamtvolumen  $V_{ges}$  der Lösung permanent verdünnt. Für die jeweilige Anfangskonzentration der  $Ce^{4+}$ -Ionen gilt nach der Zugabe von  $V(Ce^{4+})$ :

$$\begin{aligned} c(Ce^{4+}) &= \frac{c_0(Ce^{4+}) * V(Ce^{4+})}{V_{ges}} \\ &= \frac{0,1 mol/l * V(Ce^{4+})}{0,05 l + V(Ce^{4+})}. \end{aligned}$$

Darin ist  $c_0(Ce^{4+})$  die ursprüngliche Konzentration der zugesetzten Cersulfatlösung. Mit Hilfe der drei Konzentrationsangaben  $c(Fe^{2+})$ ,  $c(Ce^{4+})$ ,  $c(Fe^{3+})$  und dem Wert für  $K$  kann man für jeden beliebigen Zeitpunkt mit der pq-Formel und den Werten aus (2)  $x$  errechnen. Der Wert für  $x$  wird im letzten Rechenschritt benutzt, um mit Hilfe der Nernstschen Gleichung das momentane Potential der Lösung zu ermitteln. Man erhält unter Berücksichtigung der oben bereits angegebenen Werte für  $R$ ,  $T$ ,  $z$  und  $F$ :

$$E = 0,76V + 0,058V * \log \left( \frac{c(Fe^{3+}) + x}{c(Fe^{2+}) - x} \right)$$

bzw.

$$E = 1,44V + 0,058V * \log\left(\frac{c(Ce^{4+}) - x}{x}\right).$$

Beide liefern zu jedem Zeitpunkt den gleichen Wert. Wertet man die insgesamt erhaltenen Funktionen z.B. mit Excel grafisch aus, so erhält man die Kurve in Abb.2. Experimentelle und theoretische Kurve ähneln sich in ihrem grundsätzlichen Verlauf sehr. Vergleicht man die experimentell bzw. theoretisch ermittelten Spannungswerte für einige ausgewählte Punkte miteinander, so erhält man Tabelle 1. Man erkennt, dass die gemessenen und berechneten Werte recht gut übereinstimmen.

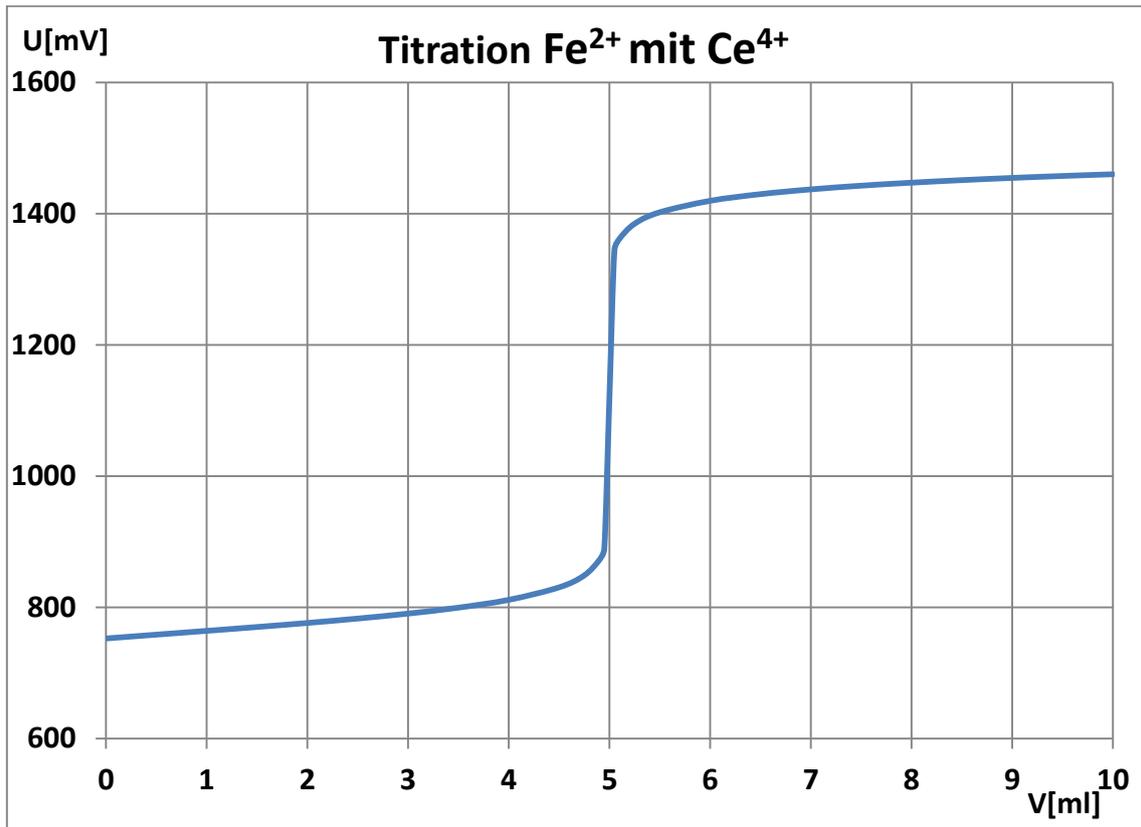


Abb.2: Theoretische Kurve: Titration von Eisen(II)-chloridlösung mit Cer(IV)-sulfatlösung

V[ml]	E <sub>th</sub> [mV]	E <sub>exp</sub> [mV]	V[ml]	E <sub>th</sub> [mV]	E <sub>exp</sub> [mV]
0	752	750	6	1409	1390
1	762	760	7	1427	1430
2	771	770	8	1437	1435
3	784	780	9	1444	1440
4	803	800	10	1450	1445
5	1107	1080			

Tabelle 1: Titration von Eisen(II)-chloridlösung mit Cer(IV)-sulfatlösung

## 5. Schülerversuche

### 5.1 Säure/Base-Reaktionen

#### 5.1.1 Versuchsaufbau

Besitzt man das mobile Gerät cassy mobile in größerer Stückzahl, so können die Schüler die Versuche selbst durchführen. Passend dazu gibt es eine pH-Box mit pH-Elektrode, die man vor dem ersten Einsatz wie folgt kalibrieren muss. Schließen Sie die pH-Elektrode an die pH-Box an und stecken Sie diese auf den Eingang A oder B des Gerätes. Öffnen Sie im pH-Menü das Untermenü Korrektur und wählen Sie die Option 2 Sollwerte. Tauchen Sie die Elektrode in HCl ( $c = 0,1 \text{ mol/l}$ ) ein, rühren Sie um und stellen Sie einen Wert  $\text{pH} = 1$  ein. Spülen Sie die Elektrode mit destilliertem Wasser. Wiederholen Sie den Vorgang mit NaOH ( $c = 0,1 \text{ mol/l}$ ) mit dem Wert  $\text{pH} = 13$ . Die Elektrode ist für das benutzte Cassy mobile Gerät geeicht. Benutzen Sie ein anderes Gerät, müssen Sie die Eichung erneut ausführen. Man benötigt für fast alle Versuche den Versuchsaufbau nach Abb.1. Ein Magnetrührer ist nicht unbedingt erforderlich. Man kann die Lösung auch mit der pH-Elektrode rühren.

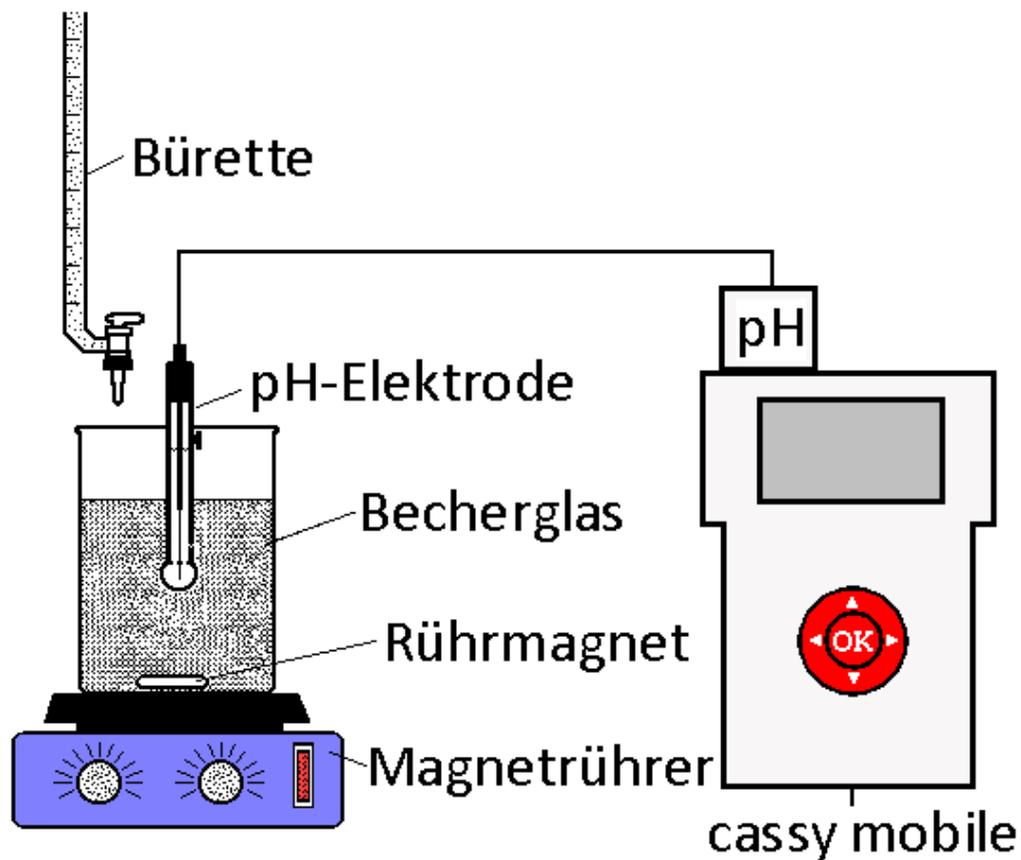
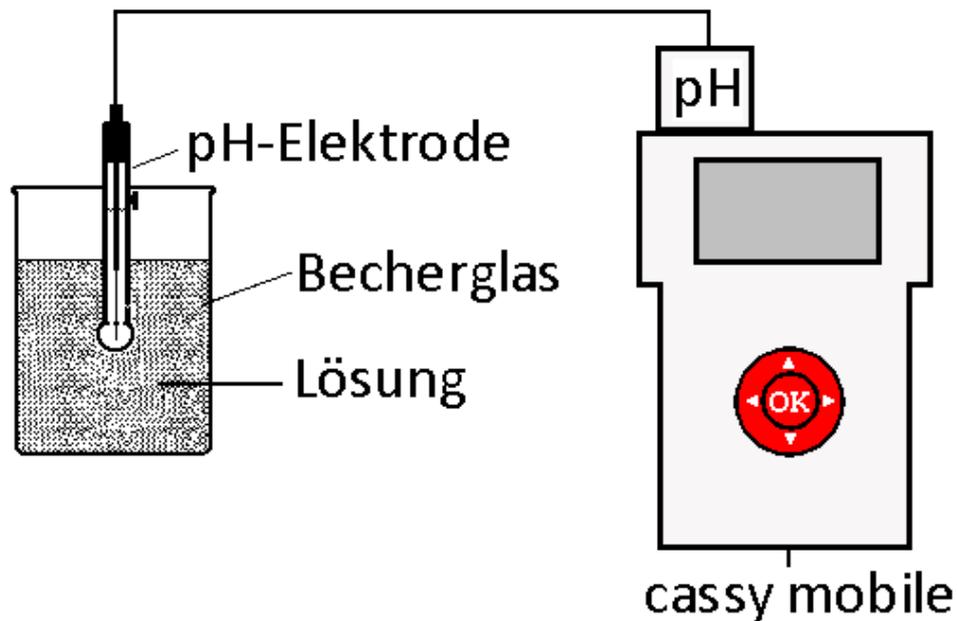


Abb.1: Allgemeiner Versuchsaufbau

Ich habe den Versuchsaufbau in jede Versuchsanleitung mit aufgenommen, da ich sie als fertige Arbeitsblätter konzipiert habe. Außerdem weicht bei einigen Versuchen der Aufbau etwas vom allgemeinen Aufbau nach Abb.1 ab. Die benötigten Einstellungen in cassy mobile werden bei jedem Versuch angegeben. Alternativ können Sie beim Autor zu jedem Experiment eine Beispieldatei anfordern, die Sie mit einem Laptop auf die Geräte kopieren. Wie Sie vorgehen müssen ist unter Chemie/Schülerversuche/Chemieversuche.pdf auf dieser Webseite im Einzelnen beschrieben.

## 5.1.2 Lösungen

### Versuch 1: pH-Wert verschiedener Lösungen



#### Durchführung

- 1) Bauen Sie den Versuch gemäß der Abb. auf. Die Bürette wird bei diesem Versuch nicht benötigt.
- 2) Bestimmen Sie mit der kalibrierten Kombination die pH-Werte verschiedener Lösungen, z.B.
  - Essigsäure (1 mol/l; 0,1 mol/l; 0,01 mol/l),
  - HCl (0,01 mol/l; 0,001 mol/l),
  - NaOH (0,01 mol; 0,001 mol/l),
  - NH<sub>3</sub> (0,1 mol/l; 0,01 mol/l).

#### Aufgaben

- a) Berechnen Sie für die verwendeten Säuren und Laugen den  $pK_S$ - bzw.  $pK_B$ -Wert und vergleichen Sie sie mit den Angaben im Buch.
- b) Diskutieren Sie mögliche Fehlerquellen.

**Hinweis:** Die verwendeten Säuren und Laugen sind ätzend.

**Beobachtung:**

Man erhält z.B. folgende Messwerte:

Essigsäure:

c[mol/l]	1	0,1	0,01
pH	2,39	2,88	3,37

Salzsäure:

c[mol/l]	0,1	0,01	0,001
pH	1	2,01	2,98

Natronlauge:

c[mol/l]	0,1	0,01	0,001
pH	13	12,01	10,98

NH<sub>3</sub>:

c[mol/l]	1	0,1	0,01
pH	11,79	11,29	10,81

**Auswertung**

a) Das Massenwirkungsgesetz für eine Säure HA lautet:

$$K_S = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]}$$

Bildet man den negativen Logarithmus, so folgt:

$$pK_S = pH - \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

Für Essigsäure erhält man aus den Messdaten bei der ersten Konzentration:

$$pK_S(1\text{mol/l}) = 2,39 - \log \frac{10^{-2,39}\text{mol/l}}{(1 - 10^{-2,39})\text{mol/l}} = 4,78.$$

Die anderen Konzentrationen liefern folgende Werte:

$$pK_S(0,1\text{mol/l}) = 4,75$$

$$pK_S(0,01\text{mol/l}) = 4,72.$$

Damit ergibt sich für Essigsäure ein Mittelwert:

$$pK_S = 4,75.$$

Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem Literaturwert überein.

Da die Salzsäure aufgrund der gemessenen pH-Werte praktisch vollständig dissoziiert ist, kann man für sie keinen pKs-Wert angeben.

Das Massenwirkungsgesetz lautet für eine Base BOH:

$$K_B = \frac{[B^+] * [OH^-]}{[BOH]}.$$

Bildet man den negativen Logarithmus, so folgt:

$$pK_b = pOH - \log \frac{[B^+]}{[BOH]}.$$

Für Ammoniak erhält man aus den Messdaten bei der ersten Konzentration:

$$\begin{aligned} pK_b(1\text{mol/l}) &= (14 - 11,79) - \log \frac{10^{-(14-11,79)}\text{mol/l}}{(1 - 10^{-(14-11,79)})\text{mol/l}} \\ &= 4,42 \end{aligned}$$

Die anderen Konzentrationen liefern folgende Werte:

$$\begin{aligned} pK_b(0,1\text{mol/l}) &= 4,41 \\ pK_b(0,01\text{mol/l}) &= 4,35. \end{aligned}$$

Damit gibt sich für Ammoniak ein Mittelwert:

$$pK_b = 4,39.$$

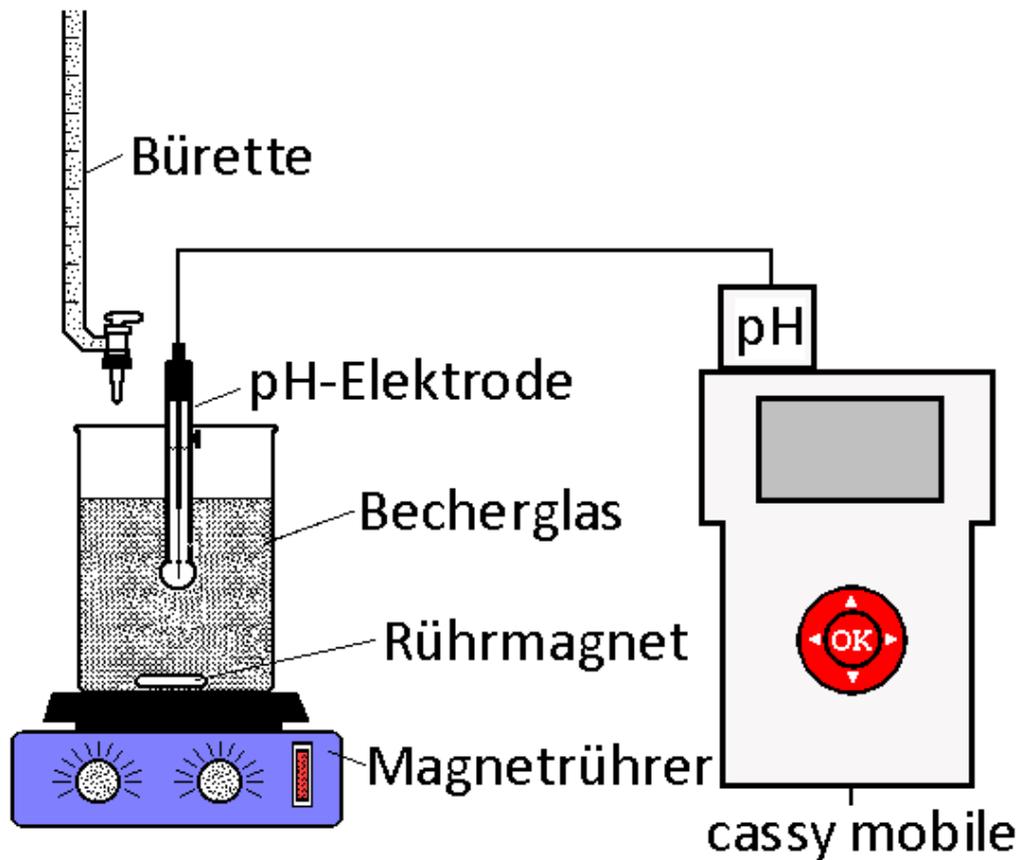
Dieser Wert ist etwas tiefer als der Literaturwert von  $pK_b = 4,76$ .

Da die Natronlauge aufgrund der gemessenen pH-Werte praktisch vollständig dissoziiert ist, kann man für sie keinen  $pK_b$ -Wert angeben.

- b) Eine mögliche Fehlerquellen sind wie bei allen Messungen mit einer pH-Elektrode Ungenauigkeiten beim Eichen der Elektrode. Außerdem müsste man die Temperatur berücksichtigen, da sich die Literaturwerte meist auf 25 °C beziehen.

## 5.1.3 Titrationen

### Versuch 1: Säuregehalt in Apfelwein



#### Durchführung

- 1) Bauen Sie den Versuch gemäß der Abb. auf.
- 2) Aktivieren Sie im Startmenü die Option Aufnahme: manuell.
- 3) Füllen Sie die Bürette mit Natronlauge (c, ätzend) ( $c = 1 \text{ mol/l}$ ).
- 4) Geben Sie ins Becherglas  $V = 100 \text{ ml}$  Apfelwein.
- 5) Titrieren Sie in Schritten von  $0,5 \text{ ml}$ , rühren Sie jeweils um und speichern Sie den Messwert durch Drücken der OK-Taste.
- 6) Beenden Sie die Titration nach Zugabe von  $V = 15 \text{ ml}$  Natronlauge.

#### Aufgaben

- a) Erläutern und erklären Sie den Kurvenverlauf.
- b) Ermitteln Sie aus dem Diagramm den Äquivalenzpunkt.
- c) Berechnen Sie den Apfelsäuregehalt in  $\text{mol/l}$  und  $\text{g/l}$ .

#### Hinweis

Apfelsäure hat die Formel  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$  und ist zweiprotonig.

### Beobachtung:

Man erhält z.B. folgende Messkurve:

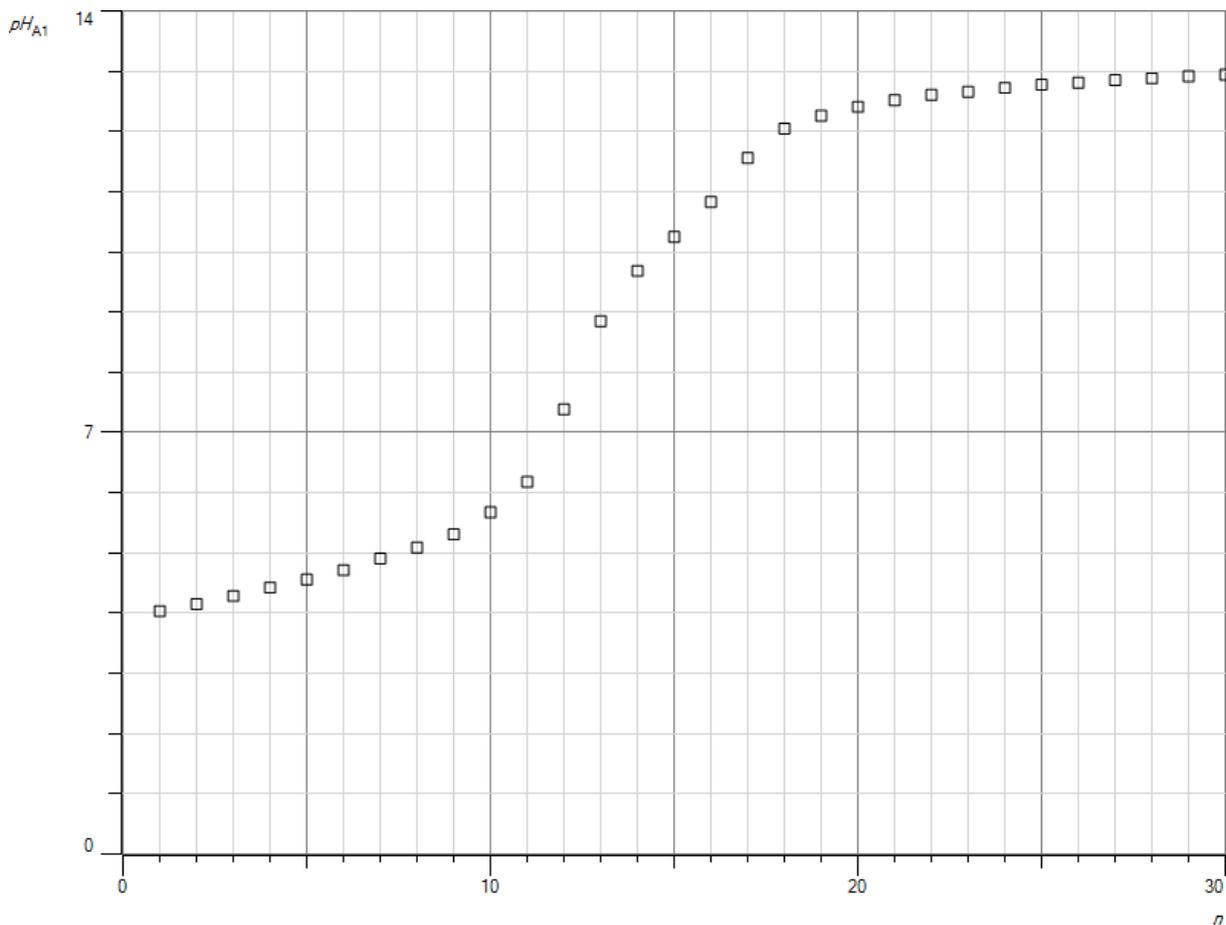


Abb.1: Titration von Apfelwein mit NaOH

### Auswertung

- Da Apfelsäure eine schwache Säure ist, ist der pH-Wert zu Beginn recht hoch. Mit der Zugabe der Natronlauge wird sie nach und nach neutralisiert. Der pH-Wert steigt. Ab dem Äquivalenzpunkt bewirkt der Überschuss an Natronlauge einen Sprung des pH-Wertes in den basischen Bereich. Apfelsäure ist eine zweiprotonige Säure. Man hätte zwei Äquivalenzpunkte erwarten sollen und zwar für jede Dissoziationsstufe einen. Da man nur einen beobachtet, müssen die beiden pKs-Werte der Apfelsäure nahe beieinander liegen, so dass sich die beiden Dissoziationsstufen überschneiden.
- Der Äquivalenzpunkt liegt bei

$$V = 13,5 * 0,5ml = 6,75ml$$

Natronlauge.

- Damit erhält man für die Konzentration der Apfelsäure im Apfelwein

$$c = \frac{6,75ml * 1mol/l * 1}{100ml * 2} = 3,375 * 10^{-2}mol/l.$$

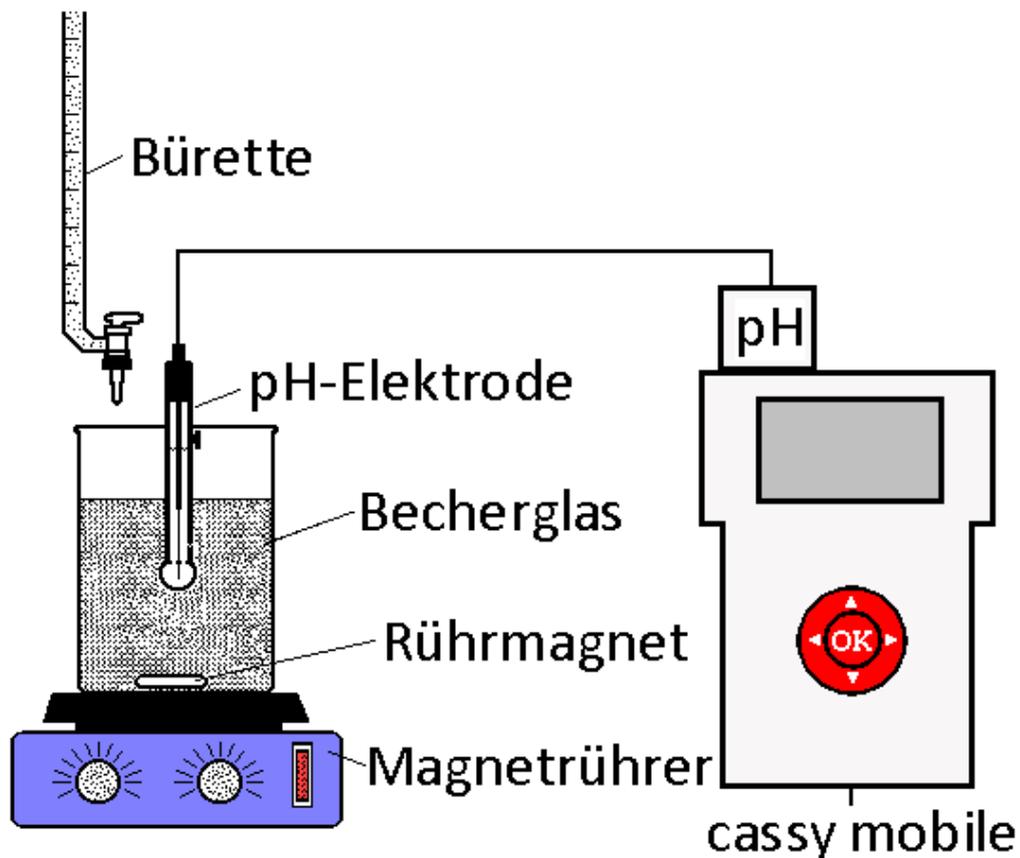
Die Molmasse M von Apfelsäure beträgt:

$$M = (4 * 12 + 6 * 1 + 5 * 16)g/mol = 134g/mol.$$

Damit ergibt sich für den Apfelsäuregehalt G im Apfelwein

$$G = c * M = 3,375 * 10^{-2}mol/l * 134g/mol = 4,52g/l.$$

## Versuch 2: Säuregehalt in Weinessig



### Durchführung

- 1) Bauen Sie den Versuch gemäß der Abb. auf.
- 2) Aktivieren Sie im Startmenü die Option Aufnahme: manuell.
- 3) Füllen Sie die Bürette mit Natronlauge ( $c$ , ätzend) ( $c = 1 \text{ mol/l}$ ).
- 4) Geben Sie ins Becherglas  $V = 10 \text{ ml}$  Weinessig und  $V = 90 \text{ ml}$  Wasser.
- 5) Titrieren Sie in Schritten von  $0,5 \text{ ml}$ , rühren Sie jeweils um und speichern Sie den Messwert durch Drücken der OK-Taste.
- 6) Beenden Sie die Titration nach Zugabe von  $V = 15 \text{ ml NaOH}$ .

### Aufgaben

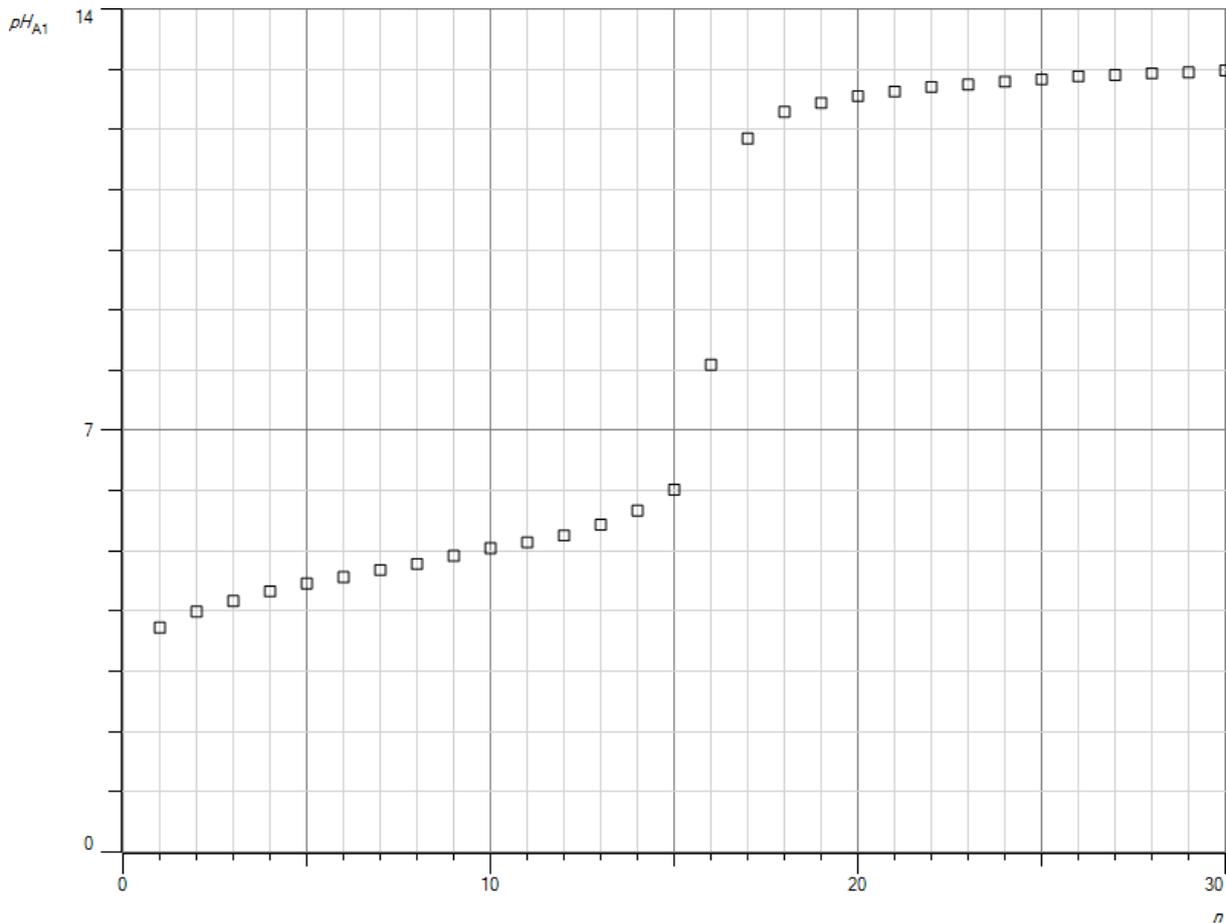
- a) Erläutern und erklären Sie den Kurvenverlauf.
- b) Ermitteln Sie aus dem Diagramm den Äquivalenzpunkt.
- c) Berechnen Sie den Gehalt des Weinessigs an Essigsäure in  $\text{mol/l}$ ,  $\text{g/l}$  und in Gew.%.
- d) Vergleichen Sie Ihr Ergebnis mit der Angabe auf der Flasche und diskutieren Sie mögliche Abweichungen.

### Hinweis

Essigsäure hat die Formel  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  und ist einprotonig.

**Beobachtung:**

Man erhält z.B. folgende Messkurve:



**Abb.1: Titration von Weinessig mit NaOH**

**Auswertung:**

- a) Zu Beginn der Titration nimmt der Wert leicht zu, verläuft danach flach und steigt am Äquivalenzpunkt steil an. Essigsäure ist eine schwache Säure. Zu Beginn ist sie nur wenig dissoziiert. Der pH-Wert vor der Zugabe der Natronlauge ist deutlich höher als bei einer starken Säure. Mit der zugefügten Natronlauge bildet sich ein Essigsäure/Acetat-Puffergemisch, so dass der pH-Wert im ersten Teil der Titrationskurve flach ansteigt. Ist die Säure vollständig neutralisiert, so bewirkt der Überschuss an Lauge einen Sprung des pH-Wertes in den basischen Bereich.
- b) Der Äquivalenzpunkt liegt bei

$$V = 16,2 * 0,5ml = 8,25ml$$

Natronlauge.

- c) Damit erhält man für die Konzentration der Essigsäure im Weinessig

$$c = \frac{8,25ml * 1mol/l * 1}{10ml * 1} = 0,825mol/l.$$

Die Molmasse M von Essigsäure beträgt:

$$M = (2 * 12 + 4 * 1 + 2 * 16)g/mol = 60g/mol.$$

Damit ergibt sich für den Essigsäuregehalt G im Weinessig

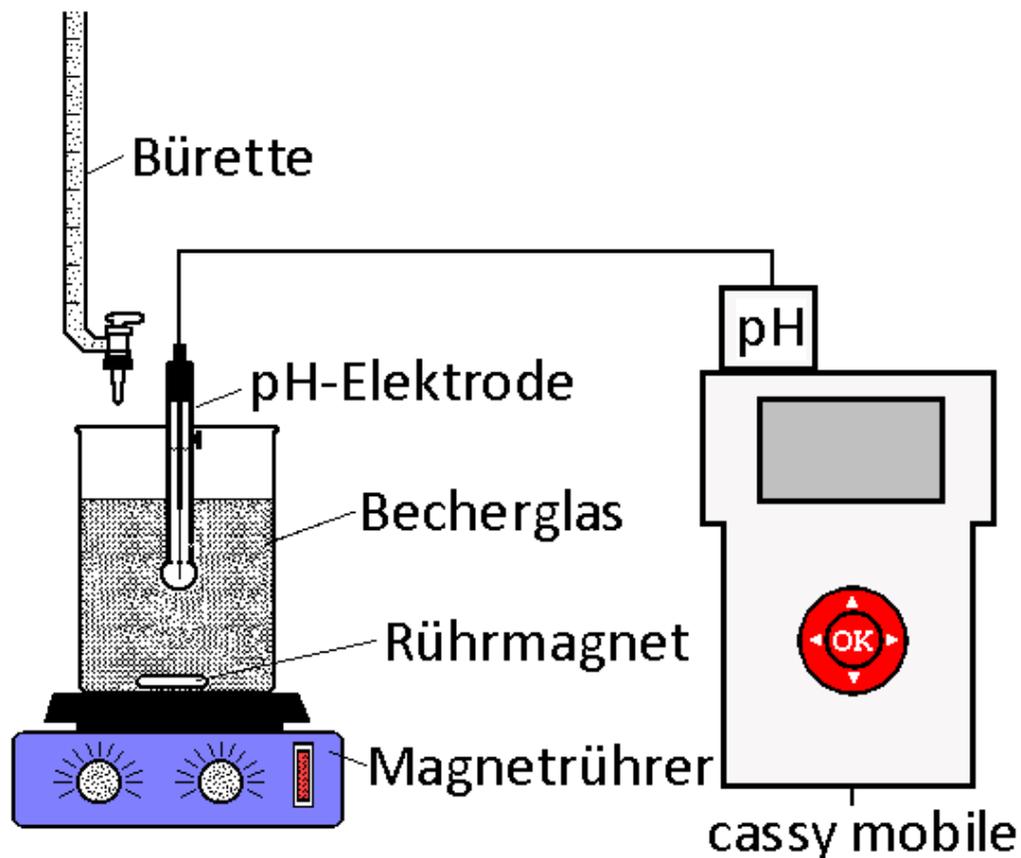
$$G = c * M = 0,875mol/l * 60g/mol = 49,5g/l.$$

Da die Dichte von Weinessig etwa  $\rho = 1000 \text{ g/l}$  beträgt, folgt für die Gewichtsprozent P

$$P = \frac{G}{\rho} = \frac{49,5g/l}{1000g/l} = 0,0495 = 4,95\%.$$

- d) Auf der Flasche wird der Gehalt mit 5% angegeben. Der gemessene Wert stimmt mit dieser Angabe sehr gut überein.

### Versuch 3: Titration von Maleinsäure mit Natronlauge



#### Durchführung

- 1) Bauen Sie den Versuch gemäß der Abb. auf.
- 2) Aktivieren Sie im Startmenü die Option Aufnahme: manuell.
- 3) Füllen Sie die Bürette mit Natronlauge ( $c$ , ätzend) ( $c = 0,5 \text{ mol/l}$ ).
- 4) Geben Sie ins Becherglas  $V = 100 \text{ ml}$  Maleinsäure ( $c = 0,025 \text{ mol/l}$ ).
- 5) Titrieren Sie in Schritten von  $0,5 \text{ ml}$ , rühren Sie jeweils um und speichern Sie den Messwert durch Drücken der OK-Taste.
- 6) Beenden Sie die Titration nach Zugabe von  $V = 15 \text{ ml NaOH}$ .

#### Aufgaben

- a) Erläutern und erklären Sie den Kurvenverlauf.
- b) Ermitteln Sie aus dem Diagramm den pH-Wert an beiden Äquivalenzpunkten und die beiden  $\text{pK}_s$ -Werte.
- c) Erkundigen Sie sich im Internet nach den beiden  $\text{pK}_s$ -Werten und vergleichen Sie sie mit den gemessenen Werten. Diskutieren Sie mögliche Fehlerquellen.

### Beobachtung:

Man erhält z.B. folgende Messkurve:

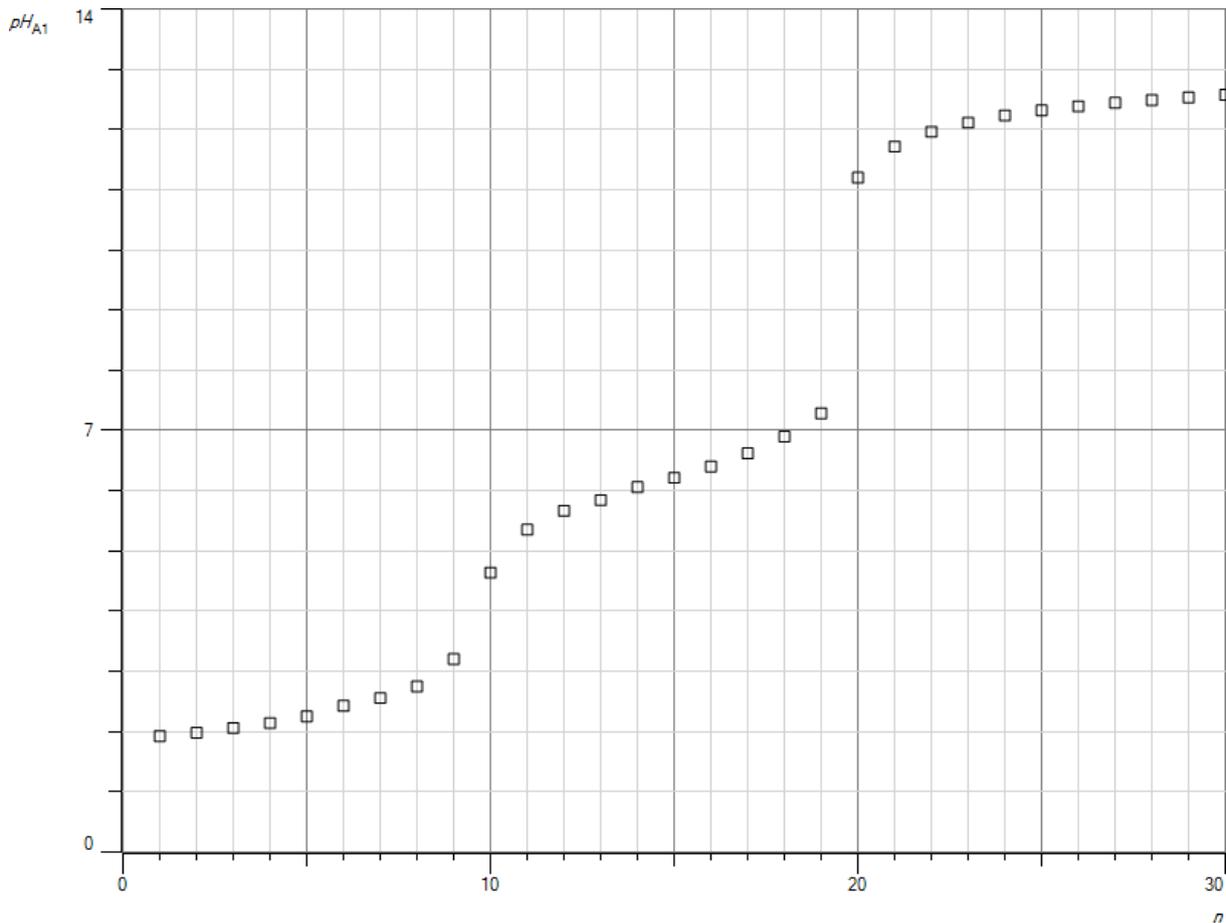


Abb.1: Titration von Maleinsäure mit NaOH

### Auswertung

- Maleinsäure ist eine zweiprotonige Säure. Die beiden  $pK_s$ -Werte liegen offensichtlich so weit auseinander, dass die Dissoziationen beider Stufen sich nur geringfügig überschneiden. Daher beobachtet man eine zweistufige Titrationskurve. Das ist dann der Fall, wenn der Unterschied in beiden  $pK_s$ -Werten mindestens etwa 4 beträgt.
- Der  $pH$ -Wert in einer Säurelösung lässt sich mit dem Massenwirkungsgesetz nach folgender Formel berechnen:

$$pH = pK_s + \log \frac{[Ac^-]}{[HAc]}$$

Darin ist  $[HAc]$  die Konzentration der Säure,  $[Ac^-]$  die Konzentration der Säurerestionen und  $pK_s$  die Säurestärke. Während der Titration sinkt die Konzentration der Säure, die Konzentration der Säurerestionen steigt. Ist die Säure zur Hälfte neutralisiert, sind beide Konzentrationen gleich. Der  $\log$  ist 0. Damit gilt am Halbäquivalenzpunkt:

$$pH = pK_s.$$

Wertet man die Kurve mit der Auswertfunktion „Äquivalenzpunkt“ von cassy aus, so erhält man an den beiden Halbäquivalenzpunkten folgende pH-Werte und damit pKs-Werte der Maleinsäure:

$$pK_{s1} = 2,2$$

$$pK_{s2} = 6,2.$$

Im Christen „Grundlagen der organischen Chemie“ findet man folgende Werte:

$$pK_{s1} = 1,9$$

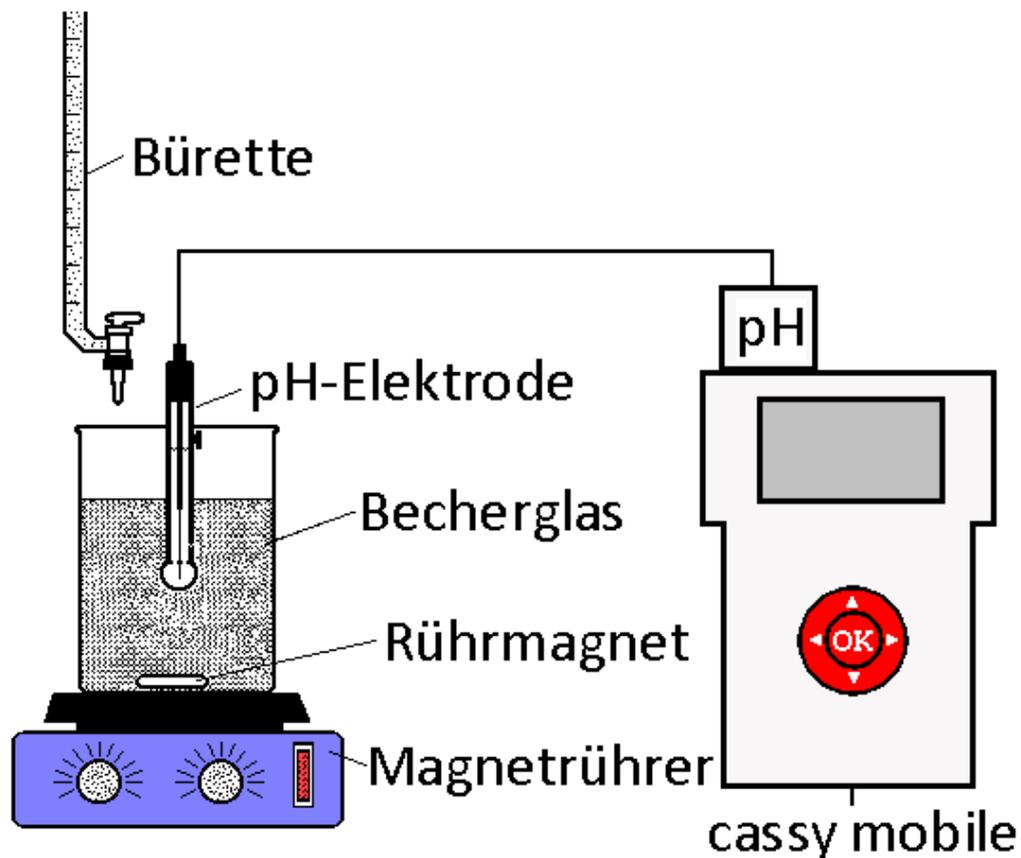
$$pK_{s2} = 6,5.$$

- c) Eine mögliche Fehlerquelle ist eine ungenau geeichte pH-Elektrode, sowohl bei der eigenen Messung als auch beim Literaturwert. Bei einer Messung mit einer anderen pH-Elektrode erhielt ich die Werte:

$$pK_{s1} = 2,1$$

$$pK_{s2} = 6,3.$$

## Versuch 4: Säuregehalt in Rotwein



### Durchführung

- 1) Bauen Sie den Versuch gemäß der Abb. auf.
- 2) Aktivieren Sie im Startmenü die Option Aufnahme: manuell.
- 3) Füllen Sie die Bürette mit Natronlauge ( $c$ , ätzend) ( $c = 1 \text{ mol/l}$ ).
- 4) Geben Sie ins Becherglas  $V = 100 \text{ ml}$  Rotwein.
- 5) Titrieren Sie in Schritten von  $0,5 \text{ ml}$ , rühren Sie jeweils um und speichern Sie den Messwert durch Drücken der OK-Taste.
- 6) Beenden Sie die Titration nach Zugabe von  $V = 15 \text{ ml}$  Natronlauge.

### Aufgaben

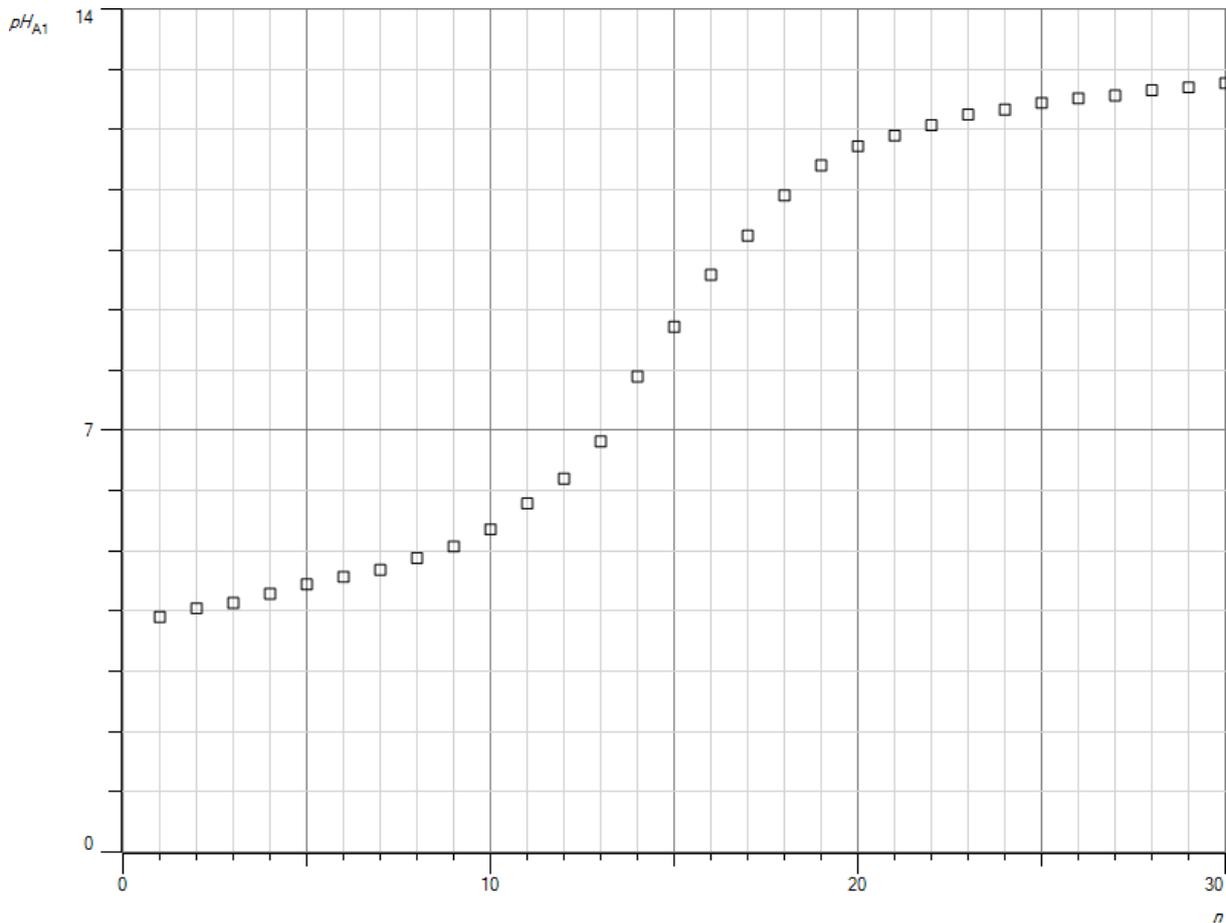
- a) Ermitteln Sie aus dem Diagramm den Äquivalenzpunkt.
- b) Berechnen Sie den Weinsäuregehalt in  $\text{mol/l}$  und  $\text{g/l}$ .
- c) Erläutern Sie, welchen Kurvenverlauf man für Weinsäure erwartet hätte. Erklären Sie, warum die Messkurve von diesem Verlauf abweicht.

### Hinweis

Weinsäure hat die Formel  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$  und ist zweiprotonig.

**Beobachtung:**

Man erhält z.B. folgende Messkurve:



**Abb.1: Titration von Rotwein mit NaOH**

**Auswertung**

a) Der Äquivalenzpunkt liegt bei

$$V = 14,8 * 0,5ml = 7,4ml$$

Natronlauge.

b) Damit erhält man für die Konzentration der Weinsäure im Rotwein

$$c = \frac{7,4ml * 1mol/l * 1}{100ml * 2} = 3,7 * 10^{-2}mol/l.$$

Die Molmasse  $M$  von Weinsäure beträgt:

$$M = (4 * 12 + 6 * 1 + 6 * 16)g/mol = 150g/mol.$$

Damit ergibt sich für den Weinsäuregehalt  $G$  im Rotwein

$$G = c * M = 3,7 * 10^{-2}mol/l * 150g/mol = 5,55g/l.$$

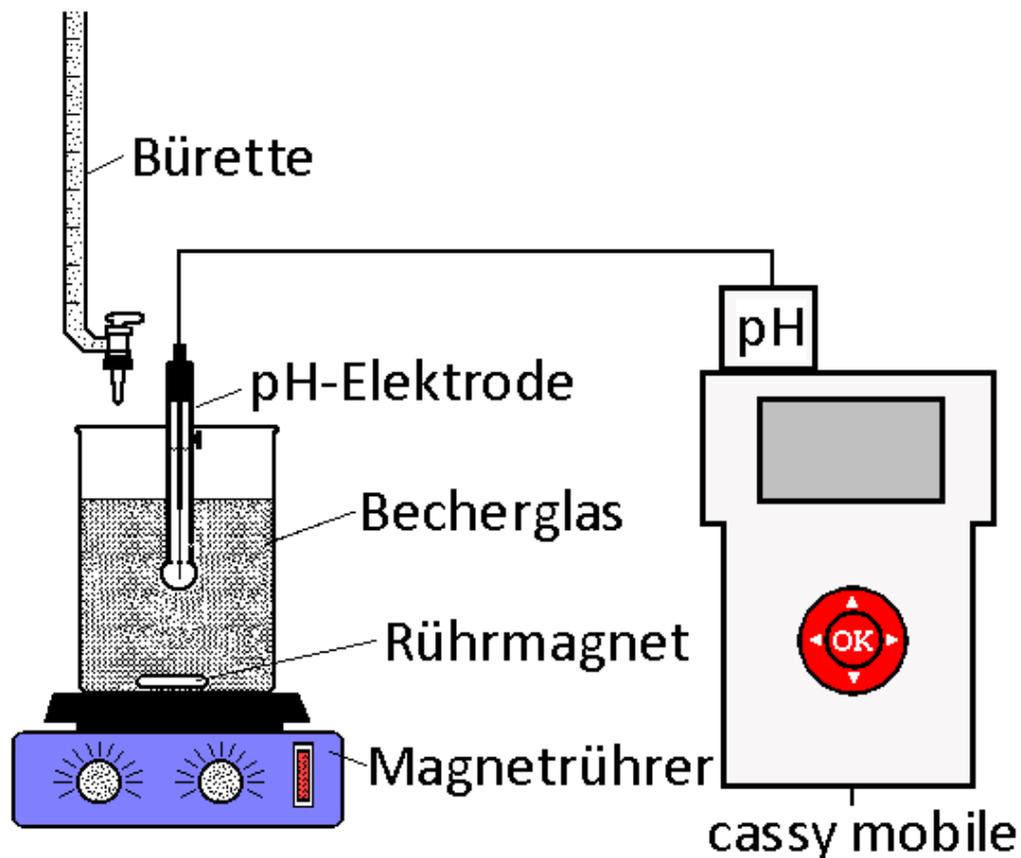
- c) Da Weinsäure eine zweiprotonige Säure ist, hätte man zwei Äquivalenzpunkte erwarten sollen und zwar für jede Dissoziationsstufe einen. Da man nur einen beobachtet, müssen die beiden pKs-Werte der Weinsäure nahe beieinander liegen, so dass sich die beiden Dissoziationsstufen überschneiden. Im Lehrbuch Chemie 2000+ werden sie mit

$$pK_{s1} = 2,48$$

$$pK_{s2} = 5,39$$

angegeben.

## Versuch 5: Titration von Salzsäure mit Natronlauge



### Durchführung

- 1) Bauen Sie den Versuch gemäß der Abb. auf.
- 2) Aktivieren Sie im Startmenü die Option Aufnahme: manuell.
- 3) Füllen Sie die Bürette mit Natronlauge ( $c$ , ätzend) ( $c = 0,1 \text{ mol/l}$ ).
- 4) Geben Sie ins Becherglas  $V = 10 \text{ ml}$  Salzsäure ( $c$ , ätzend) ( $c = 0,1 \text{ mol/l}$ ) und  $V = 90 \text{ ml}$  Wasser.
- 5) Titrieren Sie in Schritten von  $1 \text{ ml}$ , rühren Sie jeweils um und speichern Sie den Messwert durch Drücken der OK-Taste.
- 6) Beenden Sie die Titration nach Zugabe von  $V = 20 \text{ ml NaOH}$ .

### Aufgaben

- a) Erläutern und erklären Sie den Kurvenverlauf.
- b) Ermitteln Sie aus dem Diagramm den Äquivalenzpunkt.
- c) Berechnen Sie die genaue Konzentration der Salzsäure und vergleichen Sie sie mit dem Aufdruck auf der Flasche.
- d) Diskutieren Sie eventuelle Abweichungen.

### Beobachtung:

Man erhält z.B. folgende Messkurve:

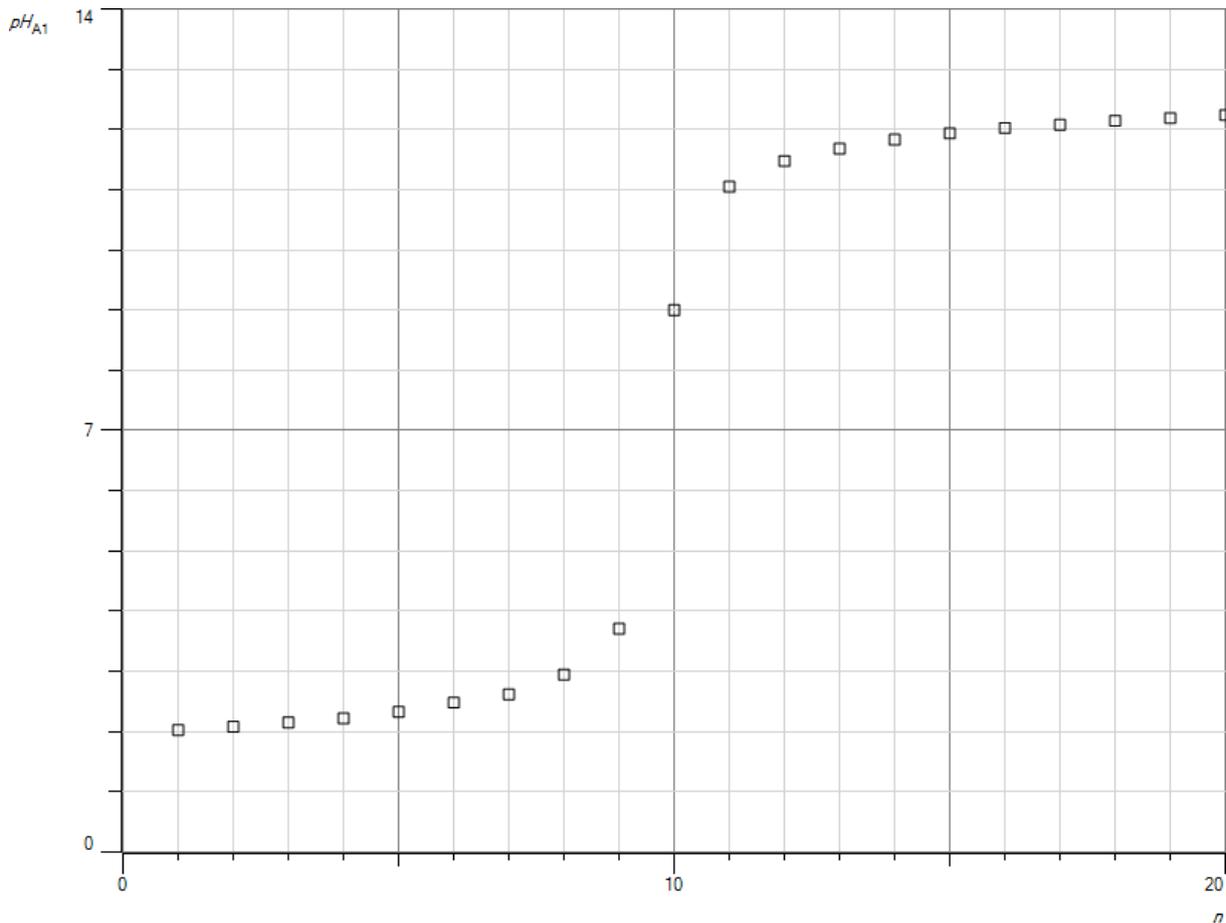


Abb.1: Titration HCl mit NaOH

### Auswertung

- a) Salzsäure ist eine sehr starke Säure. Sie ist zu Beginn vollständig dissoziiert. Da die Salzsäure durch die Zugabe des Wassers um den Faktor 10 verdünnt wurde, beträgt die Konzentration der  $H^+$ -Ionen  $c = 0,01 \text{ mol/l}$ . Es müsste ein pH-Wert von

$$pH = -\log([H^+]) = -\log(0,01) = 2$$

vorliegen. Aus der Kurve liest man fast genau diesen Wert zu Beginn ab. Mit der Zugabe der Natronlauge wird die Salzsäure nach und nach neutralisiert. Ihre Konzentration sinkt, der pH-Wert steigt. In der Nähe des Äquivalenzpunktes nimmt ihre Konzentration durch Zugabe eines Tropfens Natronlauge schlagartig um mehrere Zehnerpotenzen ab. Gleichzeitig bewirkt die überschüssige Natronlauge einen sprunghaften Anstieg der Konzentration an Natronlauge ebenfalls um mehrere Zehnerpotenzen. Der pH-Wert springt vom sauren in den basischen Bereich. Durch die Zugabe weiterer Natronlauge nimmt ihre Konzentration zu, der pH-Wert steigt weiter. Am Ende beträgt die Konzentration der Hydroxidionen  $OH^-$  etwa

$$[OH^-] = \frac{20 \text{ ml} - 9,7 \text{ ml}}{120 \text{ ml}} * 0,1 \text{ mol/l} = 0,0085 \text{ mol/l.}$$

Damit müsste ein pOH-Wert von

$$pOH = -\log([OH^-]) = 2,07$$

vorliegen und damit ein pH-Wert von

$$pH = 14 - 2,07 = 11,93.$$

Aus der Kurve liest man einen Wert  $pH = 12,1$  ab. Er ist etwas höher als der berechnete Wert.

- b) Der Äquivalenzpunkt liegt bei

$$V = 9,7 * 1ml = 9,7ml$$

Natronlauge.

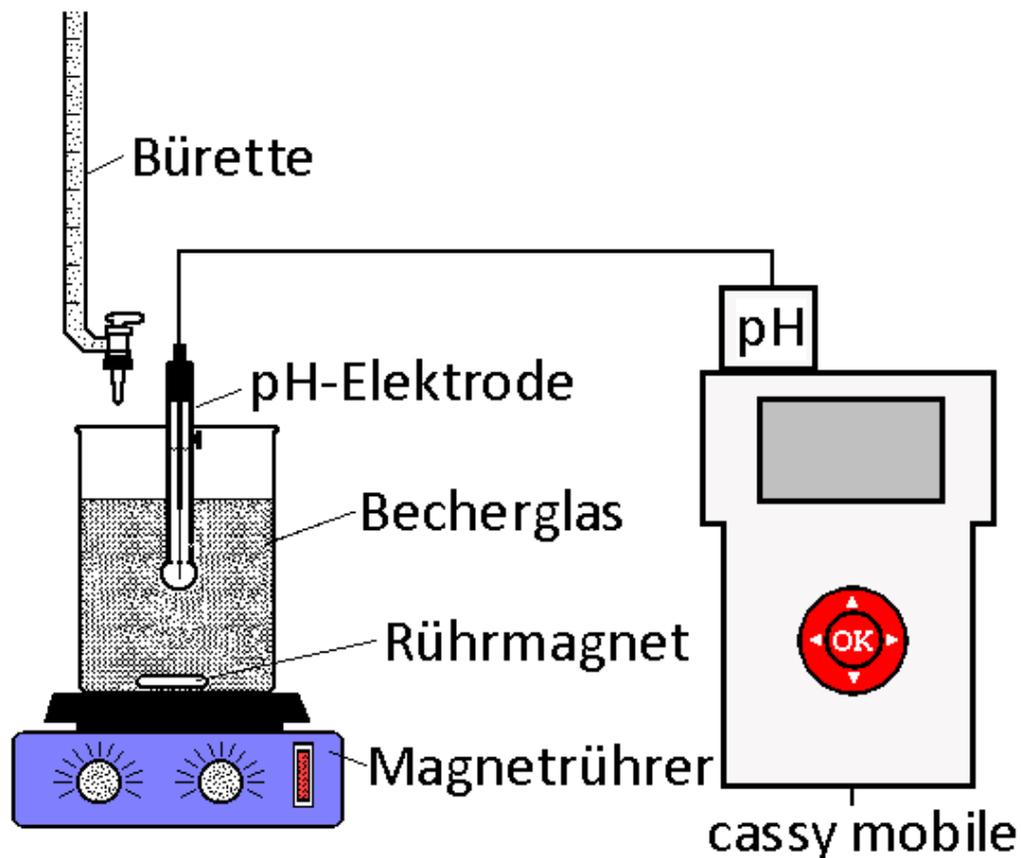
- c) Die genaue Konzentration der Salzsäure kann man mit der Titergleichung berechnen. Es gilt:

$$\begin{aligned} c(HCl) &= \frac{c(NaOH) * V(NaOH) * z(NaOH)}{V(HCl) * z(HCl)} \\ &= \frac{0,1mol/l * 9,7ml * 1}{10ml * 1} \\ &= 0,097mol/l. \end{aligned}$$

Darin ist c die Konzentration der Säure bzw. Lauge, z ihre Protonigkeit und V ihr Volumen. Auf der Flasche wird sie mit  $c = 0,1 \text{ mol/l}$  angegeben.

- d) Die größte Fehlerquelle liegt beim genauen Abmessen des Volumens der Salzsäure mit einem Messzylinder. Dadurch kann in der Vorlage eine etwas geringere oder höhere Konzentration der Salzsäure vorliegen.

## Versuch 6: Titration von Essigsäure mit Natronlauge



### Durchführung

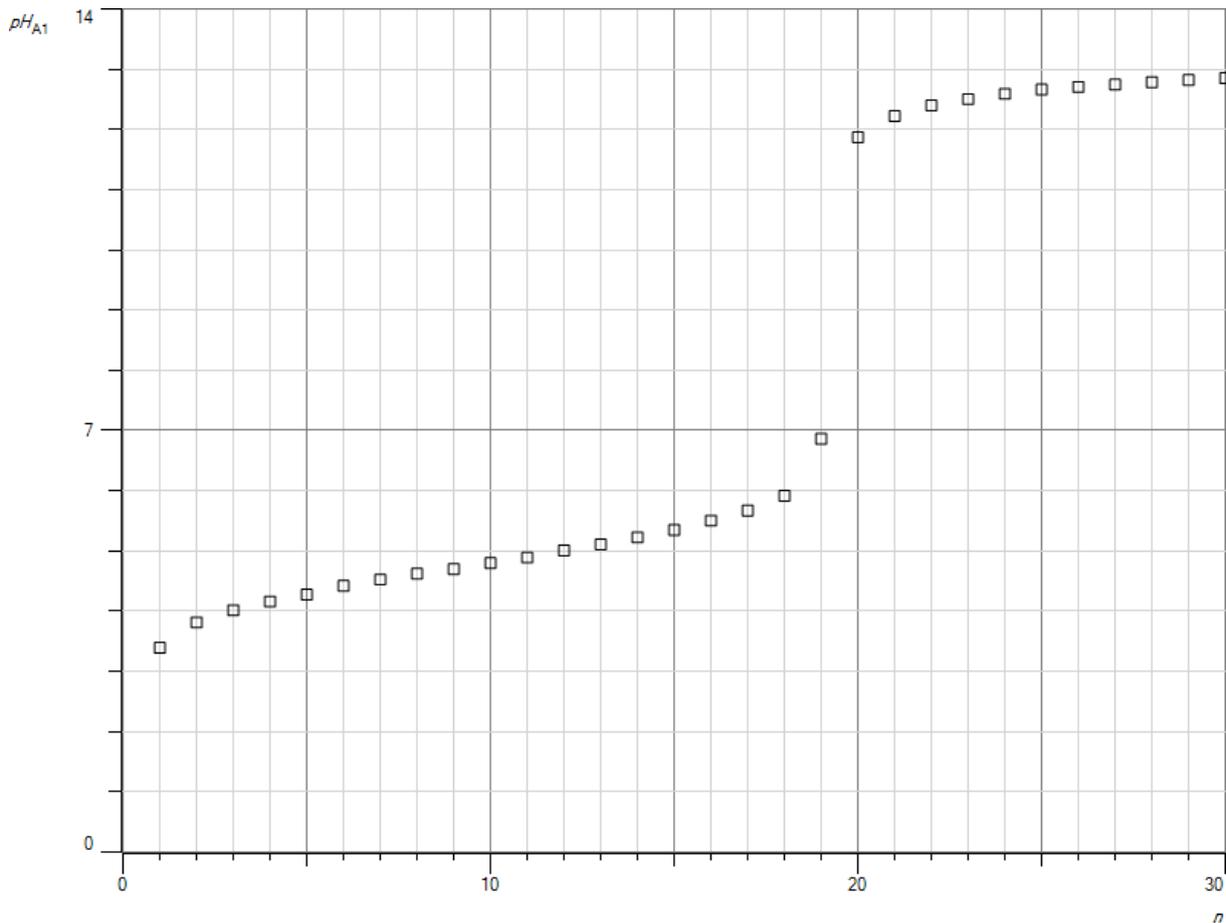
- 1) Bauen Sie den Versuch gemäß der Abb. auf.
- 2) Aktivieren Sie im Startmenü die Option Aufnahme: manuell.
- 3) Füllen Sie die Bürette mit Natronlauge ( $c$ , ätzend) ( $c = 1 \text{ mol/l}$ ).
- 4) Geben Sie ins Becherglas  $V = 100 \text{ ml}$  Essigsäure ( $c$ , ätzend) ( $c = 0,1 \text{ mol/l}$ ).
- 5) Titrieren Sie in Schritten von  $0,5 \text{ ml}$ , rühren Sie jeweils um und speichern Sie den Messwert durch Drücken der OK-Taste.
- 6) Beenden Sie die Titration nach Zugabe von  $V = 15 \text{ ml NaOH}$ .

### Aufgaben

- a) Erläutern und erklären Sie den Kurvenverlauf.
- b) Ermitteln Sie aus dem Diagramm den Äquivalenzpunkt und berechnen Sie die genaue Konzentration der Essigsäure.
- c) Ermitteln Sie aus dem Diagramm den  $pK_s$ -Wert der Essigsäure.
- d) Vergleichen Sie das Ergebnis mit dem Literaturwert und diskutieren Sie mögliche Fehlerquellen.
- e) Statt einer pH-Elektrode kann man auch einen Indikator verwenden, um den Äquivalenzpunkt zu ermitteln. Überlegen Sie, welcher Indikator geeignet ist und erklären Sie. Benutzen Sie das Buch oder das Internet.

**Beobachtung:**

Man erhält z.B. folgende Messkurve:



**Abb.1: Titration von Essigsäure mit NaOH**

**Auswertung**

- a) Essigsäure HAc ist eine schwache Säure. Sie ist zu Beginn nur unvollständig dissoziiert. Den pH-Wert am Anfang muss man daher mit dem Massenwirkungsgesetz nach folgender Formel berechnen:

$$pH = \frac{1}{2} * (pK_s - \log([HAc])).$$

Man erhält:

$$pH = \frac{1}{2} * (4,76 - \log(0,1)) = 2,88.$$

Darin sind [HAc] die Konzentration der Säure und  $pK_s$  die Säurestärke. Der genaue pH-Wert zu Beginn der Titration wurde in der Kurve nicht gemessen. Aus dem Kurvenverlauf kann man ihn aber auf etwas unter  $pH = 3$  abschätzen. Mit der Zugabe der Natronlauge wird die Essigsäure nach und nach neutralisiert. Ihre Konzentration sinkt, der pH-Wert steigt. Gleichzeitig bildet sich ein Puffergemisch aus Essigsäure und Acetationen.

Darauf wird in Teilaufgabe c) näher eingegangen. In der Nähe des Äquivalenzpunktes nimmt die Konzentration der Essigsäure durch Zugabe eines Tropfens Natronlauge schlagartig um mehrere Zehnerpotenzen ab. Gleichzeitig bewirkt die überschüssige Natronlauge einen sprunghaften Anstieg der Konzentration an  $\text{OH}^-$ -Ionen ebenfalls um mehrere Zehnerpotenzen. Der pH-Wert springt vom sauren in den basischen Bereich. Durch die Zugabe weiterer Natronlauge nimmt ihre Konzentration zu, der pH-Wert steigt weiter. Am Ende beträgt die Konzentration der  $\text{OH}^-$ -Ionen etwa

$$[\text{OH}^-] = \frac{(15\text{ml} - 9,7\text{ml})}{115\text{ml}} * 1\text{mol/l} = 0,046\text{mol/l}.$$

Damit müsste ein pOH-Wert von

$$pOH = -\log(c(0,046)) = 1,33$$

und ein pH-Wert von

$$pH = 14 - 1,33 = 12,67.$$

vorliegen. Aus der Kurve liest man einen Wert  $pH = 12,8$  ab. Er ist etwas höher als der berechnete Wert.

b) Der Äquivalenzpunkt liegt bei

$$V = 19,4 * 0,5\text{ml} = 9,7\text{ml}$$

Natronlauge. Die genaue Konzentration der Essigsäure HAc kann man mit der Titergleichung berechnen. Es gilt:

$$\begin{aligned} c(\text{HAc}) &= \frac{c(\text{NaOH}) * V(\text{NaOH}) * z(\text{NaOH})}{V(\text{HAc}) * z(\text{HAc})} \\ &= \frac{0,1\text{mol/l} * 9,7\text{ml} * 1}{10\text{ml} * 1} \\ &= 0,097\text{mol/l}. \end{aligned}$$

Darin ist c die Konzentration der Säure bzw. Lauge, z ihre Protonigkeit und V ihr Volumen. Auf der Flasche wird sie mit  $c = 0,1 \text{ mol/l}$  angegeben.

c) Da die Essigsäure eine schwache Säure ist, muss man den pH-Wert mit dem Massenwirkungsgesetz nach folgender Formel berechnen:

$$pH = pK_s + \log \frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}.$$

Darin ist  $[HAc]$  die Konzentration der Säure,  $[Ac^-]$  die Konzentration der Säurerestionen und  $pK_s$  die Säurestärke. Während der Titration sinkt die Konzentration der Essigsäure, die Konzentration der Acetationen steigt. Ist die Säure zur Hälfte neutralisiert, sind beide Konzentrationen gleich. Der  $\log$  ist 0. Damit gilt am Halbäquivalenzpunkt:

$$pH = pK_s.$$

Wertet man die Kurve mit der Auswertfunktion „Äquivalenzpunkt“ von cassy aus, so erhält man am Halbäquivalenzpunkt folgenden pH-Wert und damit  $pK_s$ -Wert der Essigsäure:

$$pK_s = 4,77.$$

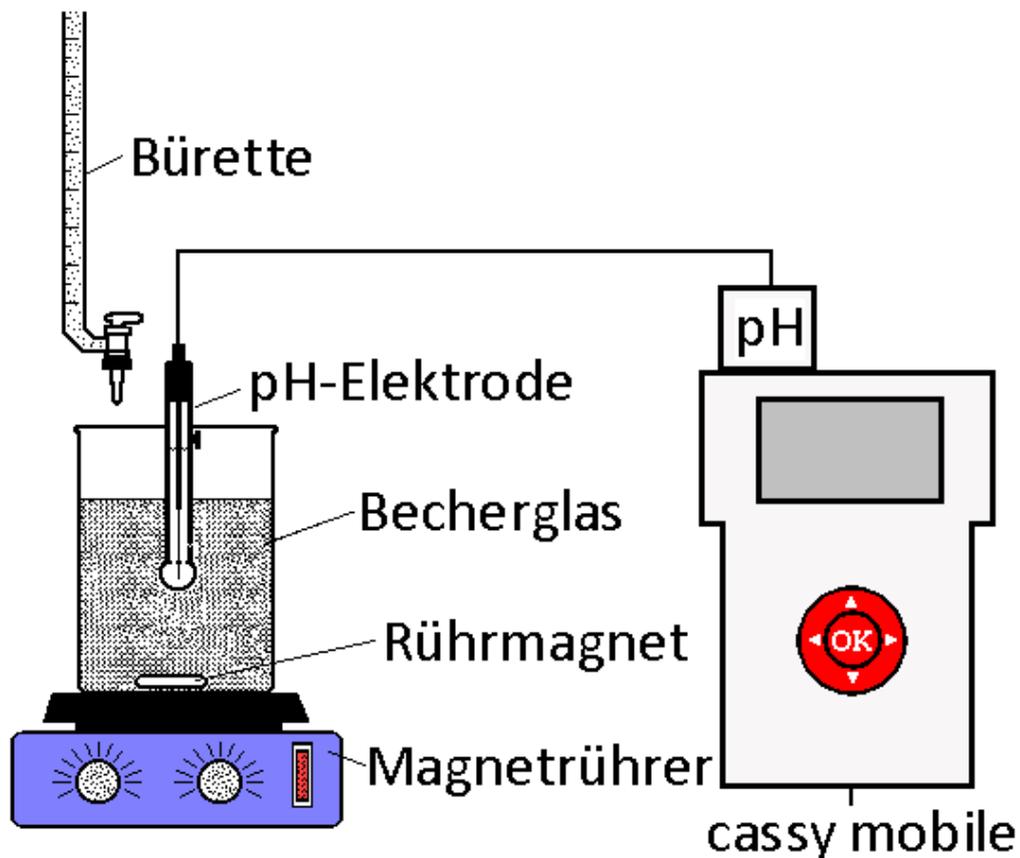
- d) Im Christen „Grundlagen der organischen Chemie“ findet man folgenden Wert:

$$pK_s = 4,76.$$

Gemessener und Literaturwert stimmen sehr gut überein. Die wichtigste Fehlerquelle ist eine nicht genau geeichte pH-Elektrode.

- e) Der Äquivalenzpunkt liegt laut cassy bei einem pH-Wert von  $pH = 8,87$ . Damit benötigt man einen Indikator, der im pH-Bereich zwischen 8 - 10 umschlägt. Am besten geeignet ist Phenolphthalein mit einem Umschlagsbereich von 8,2 - 10.

## Versuch 7: Hydrogencarbonatgehalt in Sprudel



### Durchführung

- 1) Bauen Sie den Versuch gemäß der Abb. auf.
- 2) Aktivieren Sie im Startmenü die Option Aufnahme: manuell.
- 3) Füllen Sie die Bürette mit Salzsäure ( $c$ , ätzend) ( $c = 0,1 \text{ mol/l}$ ).
- 4) Geben Sie ins Becherglas  $V = 20 \text{ ml}$  Sprudel und füllen Sie mit Wasser auf  $V = 100 \text{ ml}$  auf.
- 5) Rühren Sie 10 Minuten kräftig um.
- 6) Titrieren Sie in Schritten von  $0,5 \text{ ml}$ , rühren Sie jeweils um und speichern Sie den Messwert durch Drücken der OK-Taste.
- 7) Beenden Sie die Titration nach Zugabe von  $V = 15 \text{ ml}$  Salzsäure.

### Aufgaben

- a) Begründen Sie, warum man den Sprudel vor der Titration 10 Minuten rühren muss.
- b) Erläutern und erklären Sie den Kurvenverlauf.
- c) Ermitteln Sie aus dem Diagramm den Äquivalenzpunkt.
- d) Berechnen Sie den Gehalt des Sprudels an  $\text{HCO}_3^-$ -Ionen in  $\text{g/l}$ . Sie sind einprotonig.
- e) Vergleichen Sie das Ergebnis mit der Angabe auf der Flasche und diskutieren Sie mögliche Fehlerquellen.
- f) Statt einer pH-Elektrode kann man auch einen Indikator verwenden, um den Äquivalenzpunkt zu ermitteln. Überlegen Sie, welcher Indikator geeignet ist und erklären Sie. Benutzen Sie das Buch oder das Internet.

### Beobachtung:

Man erhält z.B. folgende Messkurve:

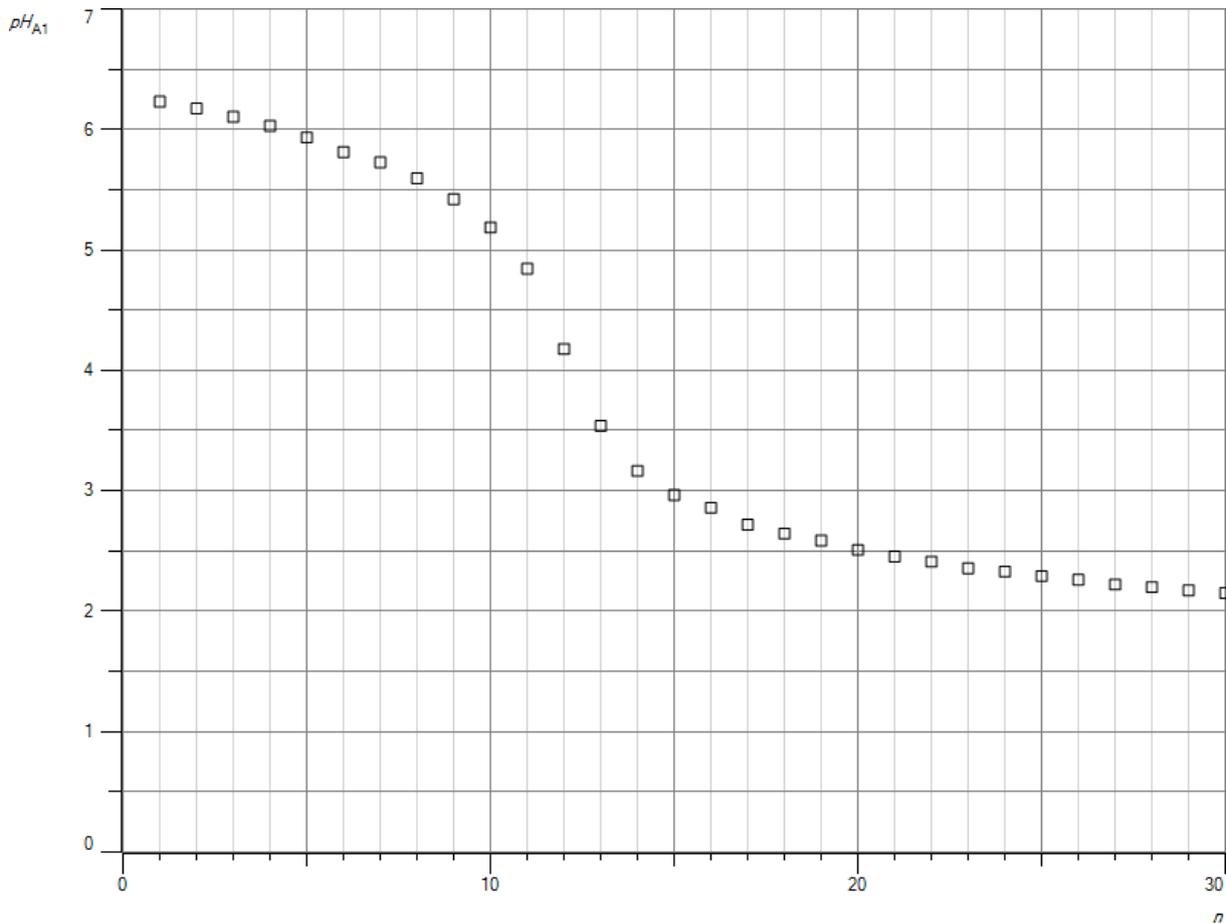


Abb.1: Hydrogencarbonatgehalt in Sprudel

### Auswertung

- Sprudel enthält gelöstes Kohlendioxid, das die Messung verfälschen würde. Es verflüchtigt sich durch Rühren.
- Hydrogencarbonationen sind sowohl eine sehr schwache Base als auch eine sehr schwache Säure. Daher liegt der pH-Wert zu Beginn bei etwa 7. Durch Zugabe der Salzsäure werden die Hydrogencarbonationen nach und nach neutralisiert, der pH-Wert sinkt. In der Nähe des Äquivalenzpunktes nimmt die Konzentration der Hydrogencarbonationen durch Zugabe eines Tropfens Salzsäure schlagartig um mehrere Zehnerpotenzen ab. Gleichzeitig bewirkt die überschüssige Salzsäure einen sprunghaften Anstieg der Konzentration an Salzsäure ebenfalls um mehrere Zehnerpotenzen. Der pH-Wert springt vom schwach sauren in den stark sauren Bereich. Durch die Zugabe weiterer Salzsäure nimmt ihre Konzentration zu, der pH-Wert sinkt weiter.
- Der Äquivalenzpunkt liegt bei

$$V = 12 * 0,5ml = 6ml.$$

- Damit ergibt sich für die Konzentration  $c$  der  $HCO_3^-$ -Ionen

$$c(\text{HCO}_3^-) = \frac{6\text{ml} * 0,1\text{mol/l} * 1}{20\text{ml} * 1} = 0,03\text{mol/l}.$$

Die Molmasse  $M$  der  $\text{HCO}_3^-$ -Ionen beträgt:

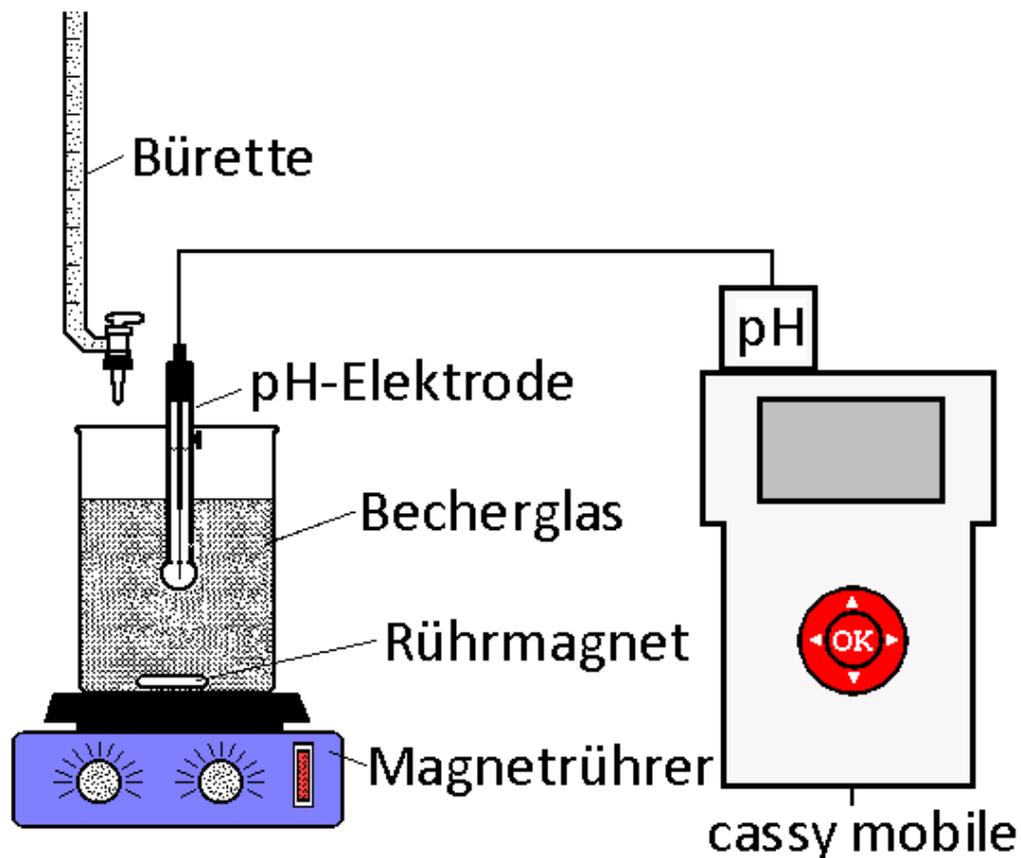
$$M = (1 * 1 + 1 * 12 + 3 * 16)\text{g/mol} = 61\text{g/mol}.$$

Damit erhält man einen Gehalt an  $\text{HCO}_3^-$ -Ionen im Sprudel:

$$G = c * M = 1,83\text{g/l}.$$

- e) Auf der Flasche wird er mit  $G = 1,816 \text{ g/l}$  angegeben. Den größten Fehler begeht man beim genauen Abmessen des Sprudelvolumens mit einem Messzylinder.
- f) Der Äquivalenzpunkt liegt laut cassy bei einem pH-Wert von  $\text{pH} = 4,2$ . Damit benötigt man einen Indikator, der im pH-Bereich zwischen 3 - 5 umschlägt. Am besten geeignet ist Methylorange mit einem Umschlagsbereich von 3 - 4,4. Man dürfte auf keinen Fall Phenolphthalein verwenden. Er wäre schon zu Beginn der Titration umgeschlagen, da sein Umschlagsbereich bei 8,2 - 10 liegt.

## Versuch 8: Titration von Ammoniak mit Salzsäure



### Durchführung

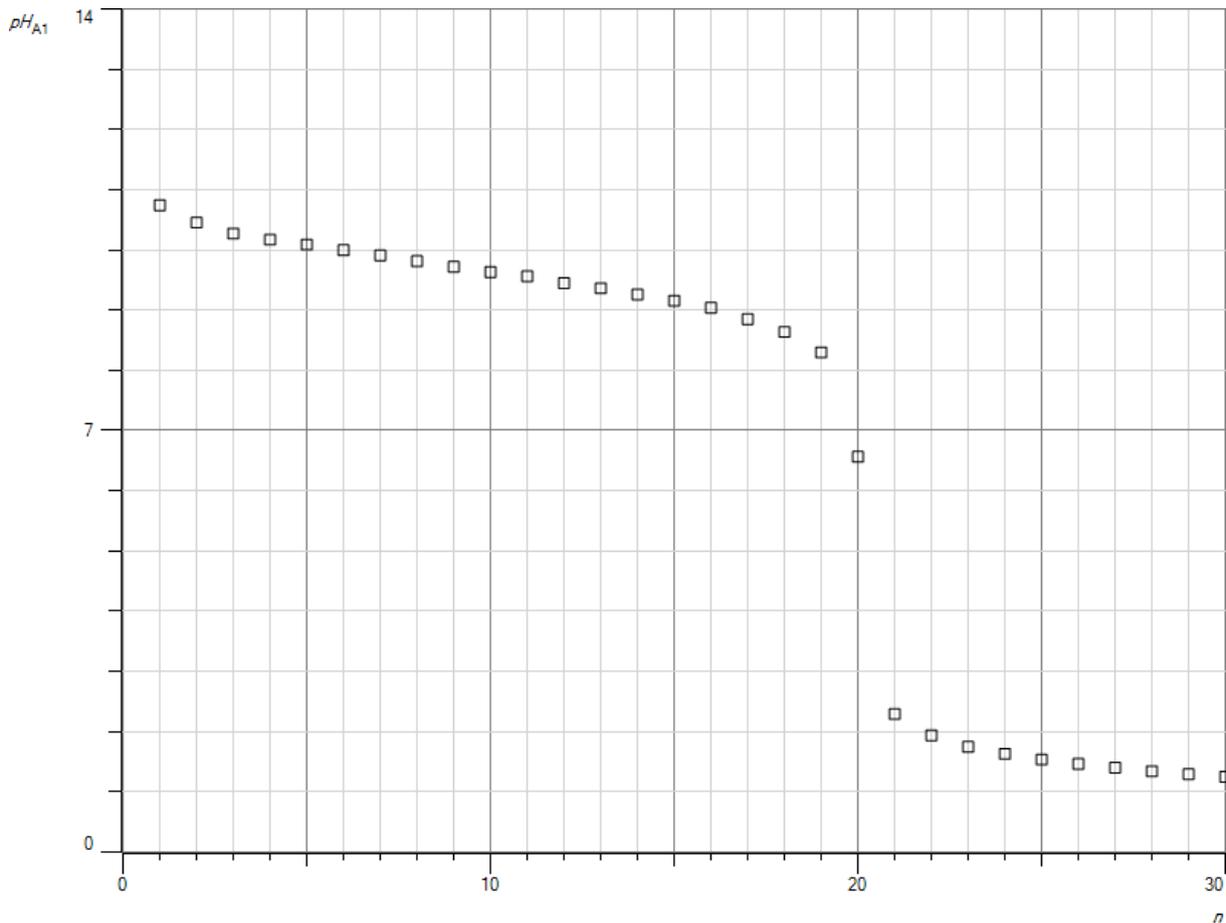
- 1) Bauen Sie den Versuch gemäß der Abb. auf.
- 2) Aktivieren Sie im Startmenü die Option Aufnahme: manuell.
- 3) Füllen Sie die Bürette mit Salzsäure ( $c$ , ätzend) ( $c = 1 \text{ mol/l}$ ).
- 4) Geben Sie ins Becherglas  $V = 100 \text{ ml}$  Ammoniaklösung ( $c = 0,1 \text{ mol/l}$ ).
- 5) Titrieren Sie in Schritten von  $0,5 \text{ ml}$ , rühren Sie jeweils um und speichern Sie den Messwert durch Drücken der OK-Taste.
- 6) Beenden Sie die Titration nach Zugabe von  $V = 15 \text{ ml}$  Salzsäure.

### Aufgaben

- a) Erläutern und erklären Sie den Kurvenverlauf.
- b) Ermitteln Sie aus dem Diagramm den Äquivalenzpunkt. Berechnen Sie die genaue Konzentration der Ammoniaklösung.
- c) Ermitteln Sie aus der Kurve den  $\text{pK}_b$ -Wert von Ammoniak.
- d) Vergleichen Sie ihn mit dem Literaturwert. Diskutieren Sie mögliche Fehlerquellen.
- e) Statt einer pH-Elektrode kann man auch einen Indikator verwenden, um den Äquivalenzpunkt zu ermitteln. Überlegen Sie, welcher Indikator geeignet ist und erklären Sie. Benutzen Sie das Buch oder das Internet.

**Beobachtung:**

Man erhält z.B. folgende Messkurve:



**Abb.1: Titration von  $NH_3$  mi HCl**

**Auswertung**

- a) Ammoniak ist eine schwache Base. Sie ist zu Beginn nur unvollständig dissoziiert. Den  $pOH$ -Wert am Anfang muss man mit dem Massenwirkungsgesetz nach folgender Formel berechnen:

$$pOH = \frac{1}{2} * (pK_b - \log([BH])).$$

Darin sind  $[BH]$  die Konzentration der Base und  $pK_b$  die Basestärke. Man erhält:

$$pOH = \frac{1}{2} * (4,75 - \log(0,1)) = 2,88.$$

Daraus ergibt sich ein  $pH$ -Wert von:

$$pH = 14 - 2,88 = 11,22.$$

Der genaue pH-Wert zu Beginn der Titration wurde in der Kurve nicht gemessen. Aus dem Kurvenverlauf kann man ihn aber auf etwas mehr als  $\text{pH} = 11$  abschätzen. Mit der Zugabe der Salzsäure wird der Ammoniak nach und nach neutralisiert. Seine Konzentration sinkt und damit der pH-Wert. Gleichzeitig bildet sich ein Puffergemisch aus Ammoniak und Ammoniumionen. Darauf wird in Teilaufgabe c) näher eingegangen. In der Nähe des Äquivalenzpunktes nimmt die Konzentration des Ammoniaks durch Zugabe eines Tropfens Salzsäure schlagartig um mehrere Zehnerpotenzen ab. Gleichzeitig bewirkt die überschüssige Salzsäure einen sprunghaften Anstieg der Konzentration an  $\text{H}^+$ -Ionen ebenfalls um mehrere Zehnerpotenzen. Der pH-Wert springt vom basischen in den sauren Bereich. Durch die Zugabe weiterer Salzsäure nimmt ihre Konzentration zu, der pH-Wert sinkt weiter. Am Ende beträgt die Konzentration der  $\text{H}^+$ -Ionen etwa

$$[\text{H}^+] = \frac{(15\text{ml} - 10,1\text{ml})}{115\text{ml}} * 1\text{mol/l} = 0,039\text{mol/l}.$$

Damit müsste ein pH-Wert von

$$\text{pH} = -\log(0,039) = 1,41$$

vorliegen. Aus der Kurve liest man einen Wert  $\text{pH} = 1,3$  ab. Er ist etwas niedriger als der berechnete Wert.

b) Der Äquivalenzpunkt liegt bei

$$V = 20,2 * 0,5\text{ml} = 10,1\text{ml}$$

Salzsäure. Die genaue Konzentration an Ammoniak  $\text{NH}_3$  kann man mit der Titergleichung berechnen. Es gilt:

$$\begin{aligned} c(\text{NH}_3) &= \frac{c(\text{HCl}) * V(\text{HCl}) * z(\text{HCl})}{V(\text{NH}_3) * z(\text{NH}_3)} \\ &= \frac{1\text{mol/l} * 10,1\text{ml} * 1}{100\text{ml} * 1} \\ &= 0,101\text{mol/l}. \end{aligned}$$

Darin ist  $c$  die Konzentration der Säure bzw. Lauge,  $z$  ihre Protonigkeit und  $V$  ihr Volumen.

c) Da Ammoniak eine schwache Base ist, muss man den  $\text{pOH}$ -Wert mit dem Massenwirkungsgesetz nach folgender Formel berechnen:

$$\text{pOH} = \text{p}K_b + \log \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]}.$$

Darin ist  $pK_b$  die Basestärke,  $[NH_3]$  die Konzentration des Ammoniaks und  $[NH_4^+]$  die Konzentration der Ammoniumionen. Während der Titration sinkt die Konzentration des Ammoniaks, die Konzentration der Ammoniumionen steigt. Ist Ammoniak zur Hälfte neutralisiert, sind beide Konzentrationen gleich. Der log ist 0. Damit gilt am Halbäquivalenzpunkt:

$$pOH = pK_b.$$

Wertet man die Kurve mit der Auswertfunktion „Äquivalenzpunkt“ von cassy aus, so erhält man am Halbäquivalenzpunkt folgenden pH-Wert und damit als  $pK_s$ -Wert der Ammoniumionen:

$$pK_s = 9,62.$$

Daraus ergibt sich ein  $pK_b$ -Wert von

$$pK_b = 14 - 9,62 = 4,38.$$

d) In fast allen Büchern findet man folgenden Wert:

$$pK_s = 4,75.$$

Gemessener und Literaturwert stimmen nur ungefähr überein. Die wichtigste Fehlerquelle ist die pH-Elektrode. Auch eine Wiederholung des Versuches mit der frisch geeichten pH-Elektrode lieferte fast den gleichen Messwert. Die genaue Ursache für die Abweichung zwischen Messwert und Literaturwert konnte nicht ermittelt werden.

e) Der Äquivalenzpunkt liegt laut cassy bei einem pH-Wert von  $pH = 5,61$ . Damit benötigt man einen Indikator, der im pH-Bereich zwischen etwa 5 und 7 umschlägt. Am besten geeignet wären Methylrot mit einem Umschlagsbereich von 4,2 - 6,2 oder Lackmus mit 5,0 - 8,0.

## 5.2 Redoxreaktionen

### 5.2.1 Versuchsaufbau

Besitzt man das mobile Gerät cassy mobile in größerer Stückzahl, so können die Schüler die Versuche selbst durchführen. Passend dazu gibt es eine mV-Box mit Redoxelektrode. Verbinden Sie die Redoxelektrode mit der mV-Box und stecken Sie diese auf den Eingang A oder B des Gerätes. Im Prinzip kann man die Elektrode auch direkt an den Spannungseingang von cassy mobile anschließen. Dann zeigt sich jedoch, dass das Potential zu Beginn der Messung korrekt angezeigt wird, aber rasch abfällt, weil der U-Eingang von cassy mobile nicht hochohmig genug ist. Um das Problem zu beheben, schaltet man zwischen die Elektrode und cassy mobile ein hochohmiges mV-Meter mit analogem Ausgang für niederohmige Anzeigergeräte. Man erhält so den Aufbau nach Abb.1. Die im Folgenden vorgestellten Versuche wurden mit dieser Kombination aufgenommen. Bei manueller Aufnahme der Messwerte ist ein Magnetrührer nicht unbedingt erforderlich. Man kann die Lösung auch mit der Redoxelektrode rühren.

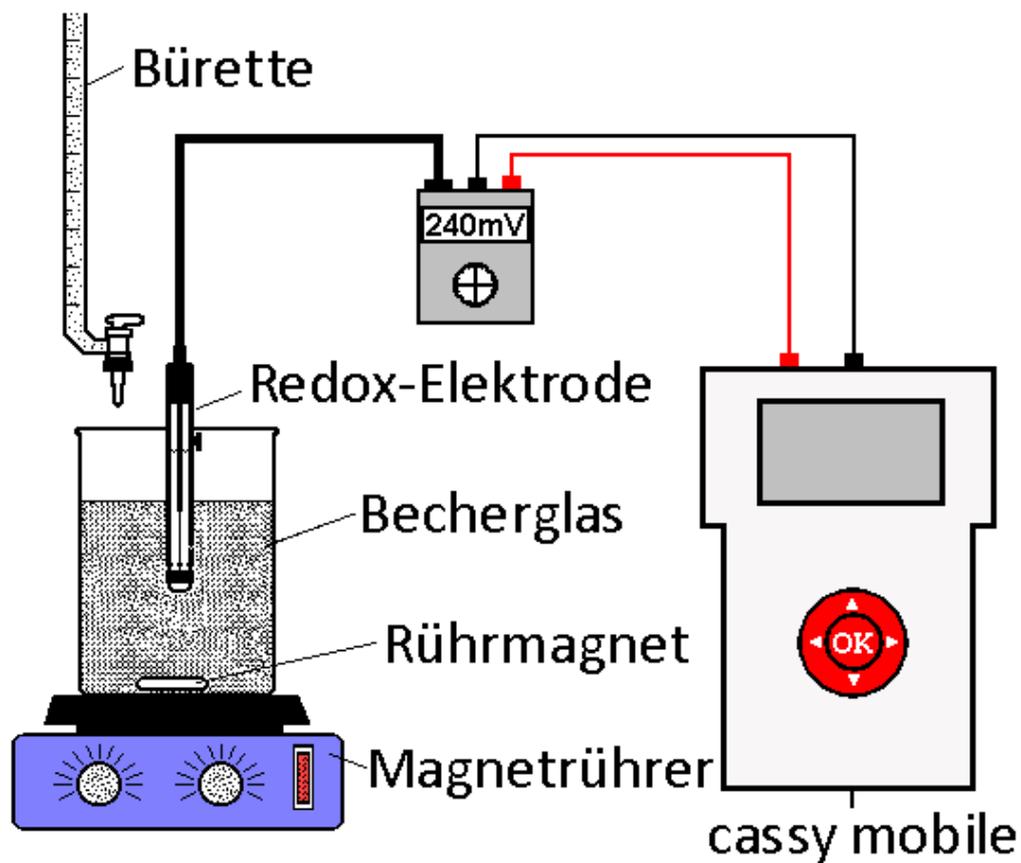
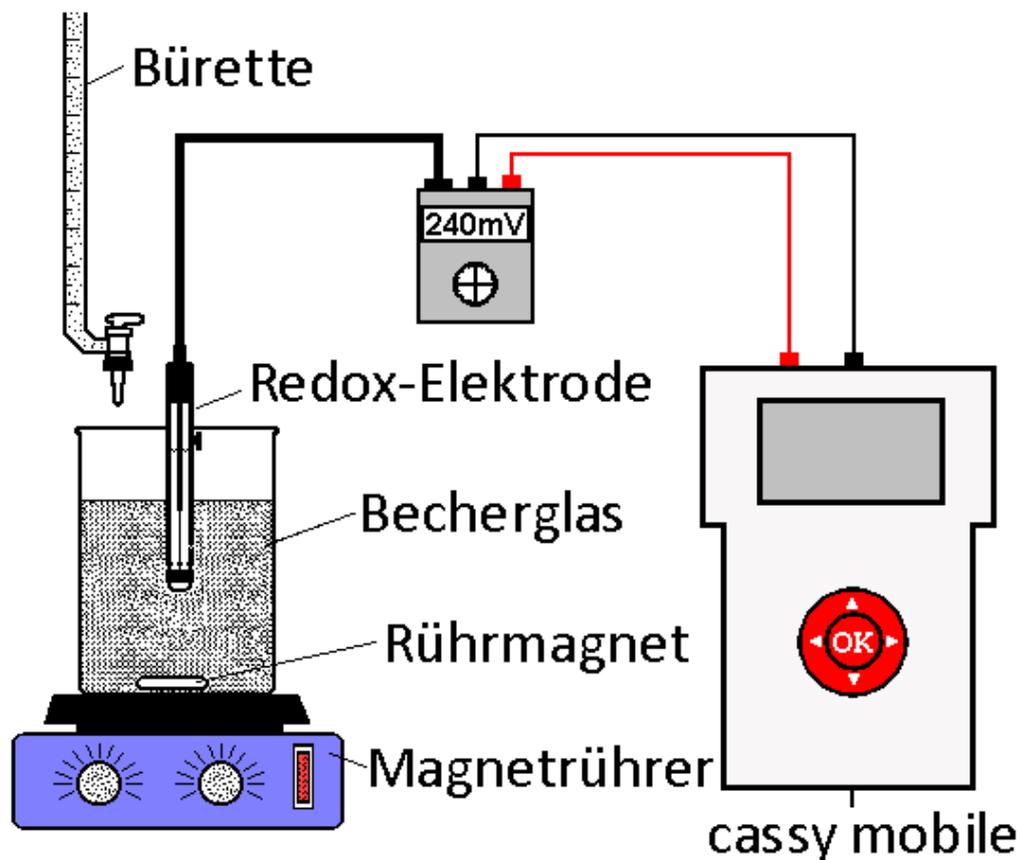


Abb.1: Allgemeiner Versuchsaufbau

Da nicht für alle Versuche eine Redoxelektrode benötigt wird, habe ich den passenden Aufbau in jede Versuchsanleitung mit aufgenommen, da ich sie als fertige Arbeitsblätter konzipiert habe. Die erforderlichen Einstellungen in cassy mobile werden bei jedem Versuch angegeben. Alternativ können Sie beim Autor zu jedem Experiment eine Beispieldatei anfordern, die Sie mit einem Laptop auf die Geräte kopieren. Wie Sie im Einzelnen vorgehen müssen ist unter Chemie/Schülerversuche/Chemieversuche.pdf auf dieser Webseite beschrieben.

## 5.2.2 Lösungen

### Versuch 1: Redoxpotential $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$



#### Durchführung

- 1) Bauen Sie den Versuch gemäß der Abb. auf.
- 2) Aktivieren Sie im  $U_A$ -Menü die Optionen: Bereich: 0 V...1 V, Erfassung: gemittelte Werte (DC), Nullpunkt: links.
- 3) Füllen Sie die Bürette mit Eisen(III)-Chloridlösung ( $c = 0,1 \text{ mol/l}$ ).
- 4) Geben Sie ins Becherglas  $V = 10 \text{ ml}$  Eisen(II)-Sulfatlösung ( $c = 0,1 \text{ mol/l}$ ) und füllen Sie mit Wasser auf  $V = 100 \text{ ml}$  auf.
- 5) Starten Sie den Magnetrührer und cassy mobile.
- 6) Titrieren Sie tropfenweise. Beenden Sie die Titration nach Zugabe von  $V = 10 \text{ ml}$  Eisen(III)-Chloridlösung.
- 7) Stoppen Sie cassy mobile und den Magnetrührer.
- 8) Wiederholen Sie den Versuch, indem Sie die Lösungen vertauschen.

#### Aufgaben

- a) Beschreiben Sie den Verlauf der Messkurven.
- b) Erklären Sie die Kurvenverläufe mit Hilfe der Nernstschen Gleichung.
- c) Berechnen Sie das Potential am Ende der Titration und vergleichen Sie mit dem Messwert. Beachten Sie, dass als Bezugselektrode eine Silberelektrode  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  verwendet wird. Sie taucht in eine  $\text{KCl}$ -Lösung der Konzentration  $c = 3 \text{ mol/l}$  ein.

### Beobachtung

Man erhält z.B. folgende Messkurven:

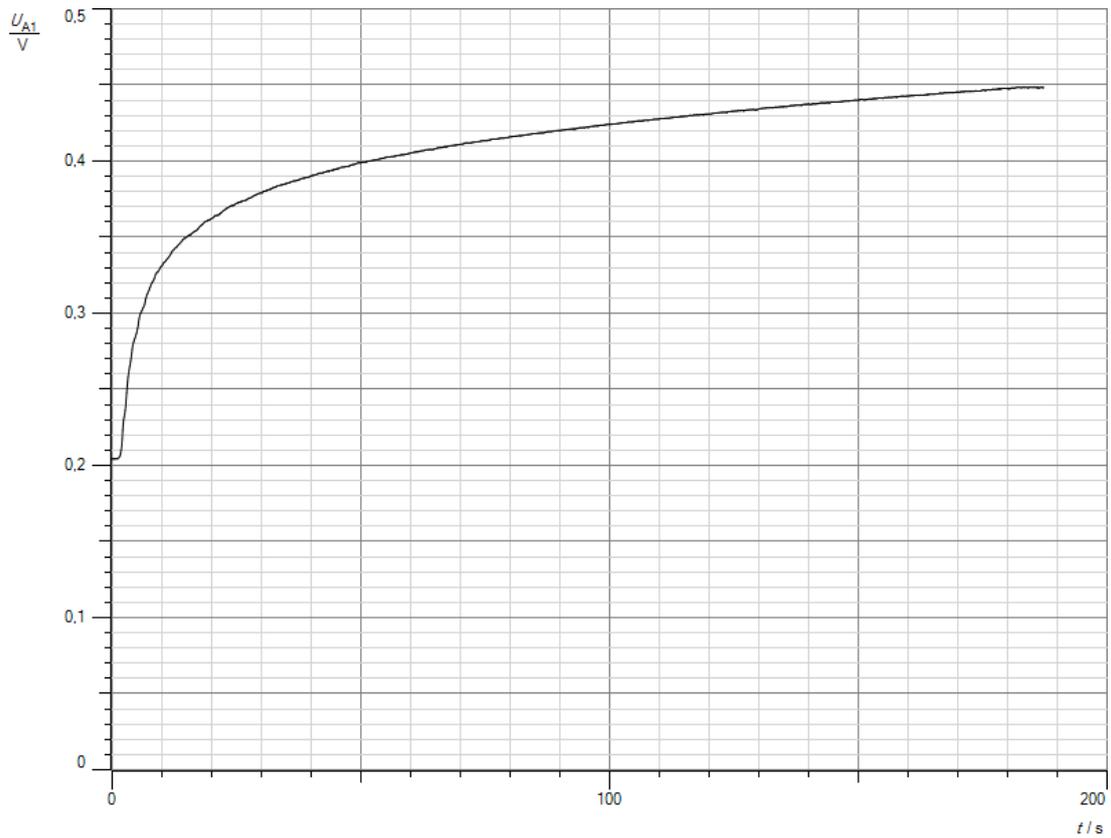


Abb.1: Potentialverlauf  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  bei Zugabe von  $FeCl_3$

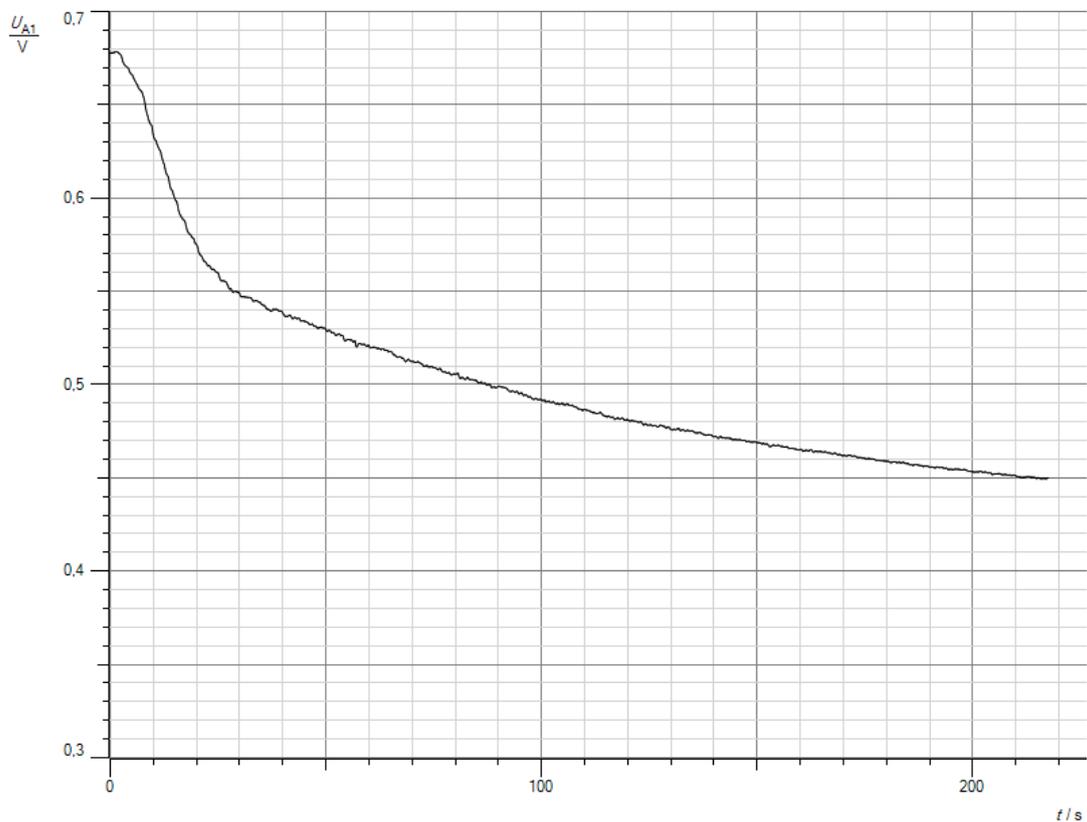
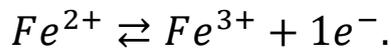


Abb.1: Potentialverlauf  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  bei Zugabe von  $FeSO_4$

### Auswertung

- a) Die 1. Kurve steigt zu Beginn steil an, während die 2. Kurve steil abfällt. Danach verlaufen beide flacher und erreichen den gleichen Endwert von  $E = 0,45 \text{ V}$ .
- b) Die Redoxgleichung für das Redoxpaar Fe(II)/Fe(III) lautet:



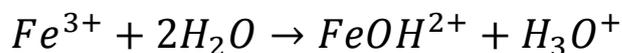
Wendet man die Nernstsche Gleichung an, so erhält man mit  $E_0$  als Standardpotential und  $c$  als Konzentration des betreffenden Ions

$$E = E_0 + \frac{0,058V}{1} * \log \frac{c(Fe^{3+})}{c(Fe^{2+})}.$$

Das Potential steigt logarithmisch mit der Konzentration der  $Fe^{3+}$ -Ionen, und sinkt logarithmisch mit der Konzentration der  $Fe^{2+}$ -Ionen in der Lösung. Da im ersten Teilversuch zu Beginn der Titration die Konzentration der  $Fe^{3+}$ -Ionen in der vorgelegten Lösung sehr gering ist und nach Zugabe einiger Tropfen Titer sprunghaft um mehrere Zehnerpotenzen zunimmt, steigt das Potential zu Beginn steil an. Danach verläuft es relativ flach wegen der logarithmischen Abhängigkeit. Im zweiten Teilversuch ist zu Beginn die Konzentration der  $Fe^{2+}$ -Ionen sehr gering ist und steigt nach Zugabe einiger Tropfen Titer sprunghaft um mehrere Zehnerpotenzen an. Somit fällt das Potential zu Beginn steil ab und geht dann in den flachen Bereich der Logarithmusfunktion über. Die Konzentration der beiden beteiligten Ionen ist am Ende der beiden Teilversuche gleich und zwar

$$c(Fe^{2+}) = c(Fe^{3+}) = \frac{10ml * 0,1mol/l}{110ml} = 0,00901mol/l.$$

Setzt man diese Konzentrationen in die Nernstsche Gleichung ein, so erhält man für das Potential am Ende der Titration das Normalpotential  $E_0$ , da der log null ist. Es wird in den meisten Büchern mit  $E_0 = 0,77 \text{ V}$  angegeben. Allerdings findet man in einigen Büchern  $E_0 = 0,67 \text{ V}$ . Vermutlich liegt das daran, dass  $Fe^{3+}$ -Ionen in wässriger Lösung etwa nach folgender Reaktionsgleichung



als Kationsäure wirken und somit Hydroxidkomplexe bilden, wodurch die Konzentration der freien  $Fe^{3+}$ -Ionen in der Lösung sinkt. Das gemessene Endpotential liegt mit  $E = 0,45V$  in beiden Teilversuchen deutlich unter beiden Werten, weil man das Potential der Bezugs elektrode dazu addieren muss. Ihr Potential kann man ebenfalls mit der Nernst-Gleichung und dem Löslichkeitsprodukt von AgCl berechnen (s. Kapitel 3.1). Es beträgt:

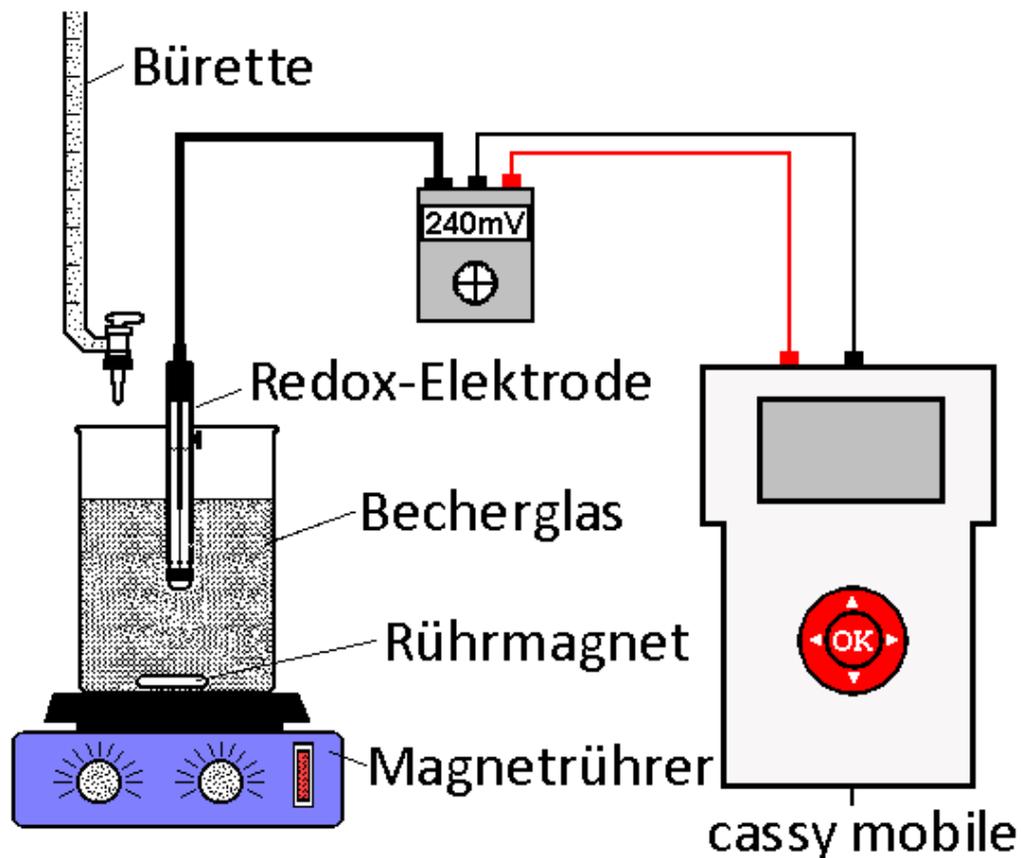
$$E = 220mV.$$

Damit erhält man für das Normalpotential von  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$

$$E_0(Fe^{2+}/Fe^{3+}) = 0,45V + 0,22V = 0,67V,$$

in guter Übereinstimmung mit dem tiefsten der beiden Literaturwerte.

## Versuch 2: Redoxpotential $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$



### Durchführung

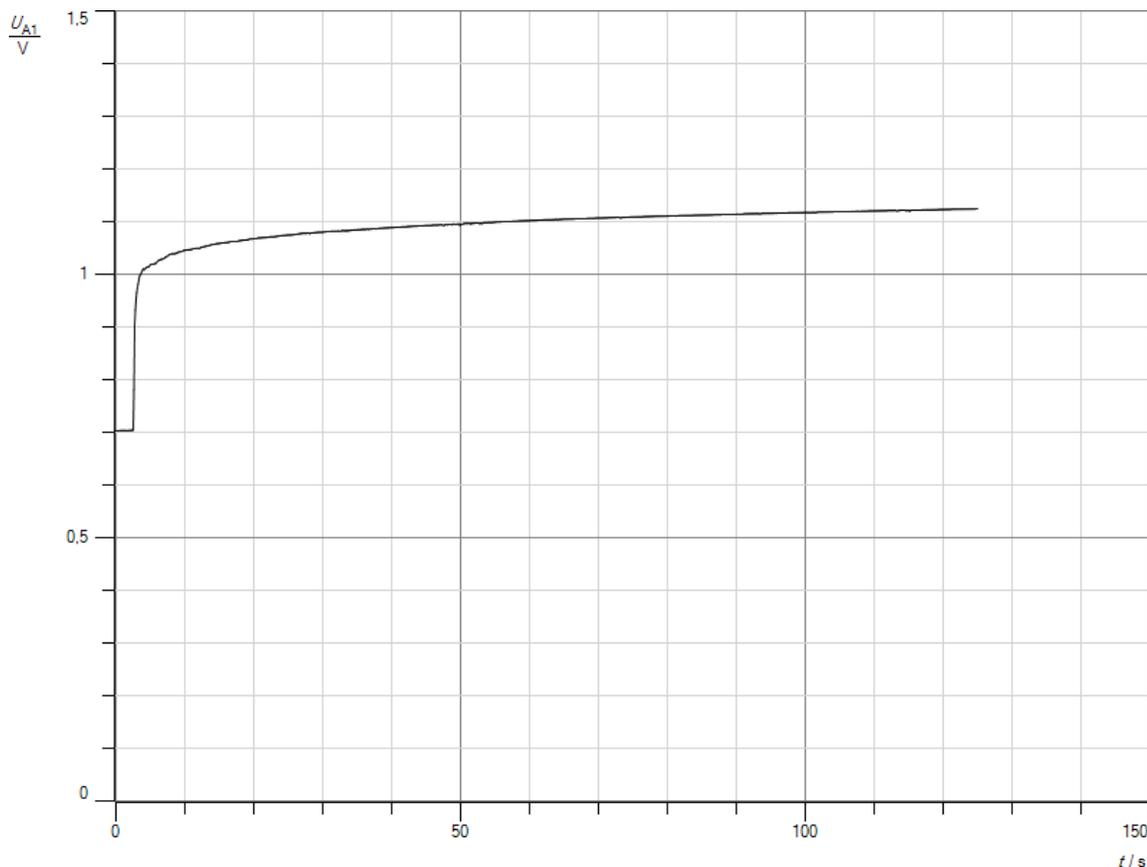
- 1) Bauen Sie den Versuch gemäß der Abb. auf.
- 2) Aktivieren Sie im  $U_A$ -Menü die Optionen: Bereich: 0 V...3 V, Erfassung: gemittelte Werte (DC), Nullpunkt: links.
- 3) Füllen Sie die Bürette mit Schwefelsäure (c, ätzend) ( $c = 0,05 \text{ mol/l}$ ).
- 4) Geben Sie ins Becherglas  $V = 10 \text{ ml}$   $\text{KMnO}_4$ -Lösung ( $c = 0,1 \text{ mol/l}$ ) und füllen Sie mit Wasser auf  $V = 100 \text{ ml}$  auf.
- 5) Starten Sie den Magnetrührer und cassy mobile.
- 6) Titrieren Sie tropfenweise. Beenden Sie die Titration nach Zugabe von  $V = 10 \text{ ml}$  Schwefelsäure.
- 7) Stoppen Sie cassy mobile und den Magnetrührer.

### Aufgaben

- a) Beschreiben Sie den Verlauf der Messkurve.
- b) Erklären Sie den Kurvenverlauf mit Hilfe der Nernstschen Gleichung.
- c) Berechnen Sie aus dem Anfangswert des Potentials die Konzentration der  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen in der Lösung. Nehmen Sie an, dass zu Beginn eine neutrale Lösung mit  $\text{pH} = 7$  vorliegt.
- d) Berechnen Sie mit dem Ergebnis aus c) das Potential am Ende der Säurezugabe und vergleichen Sie mit dem gemessenen Wert. Diskutieren Sie mögliche Fehlerquellen.

## Beobachtung

Man erhält z.B. folgende Messkurve:



**Abb.1: Abhängigkeit des Potentials  $MnO_4^-/Mn^{2+}$  von der Konzentration der  $H^+$ -Ionen**

## Auswertung

- Zu Beginn der Säurezugabe springt das Potential innerhalb weniger Tropfen unter Berücksichtigung des Bezugspotentials  $E_B = 0,22V$  (s. Versuch 1) schlagartig von  $E_1 = 0,93 V$  auf  $E_2 = 1,22 V$ . Danach steigt es allmählich an, wobei der Anstieg immer flacher verläuft. Am Ende liegt ein Potential von  $E_3 = 1,34 V$  vor.
- Die Reaktionsgleichung für das Redoxpaar lautet:



Damit ergibt sich folgende Nernstsche Gleichung:

$$E = E_0 + \frac{0,058V}{5} * \log \frac{c(MnO_4^-) * c(H^+)^8}{c(Mn^{2+})}.$$

Man erkennt, dass die Konzentration der  $H^+$ -Ionen in der 8. Potenz in die Gleichung eingeht. Innerhalb weniger Tropfen nimmt zu Beginn der Säurezugabe die Konzentration der  $H^+$ -Ionen um z. B. 3 Zehnerpotenzen zu, die in der 8. Potenz eine Erhöhung des Ausdruckes im Logarithmus um 24 Zehnerpotenzen ergeben. Das erklärt den steilen Anstieg

am Beginn der Kurve. Danach ändert sich die Konzentration der  $H^+$ -Ionen deutlich weniger dramatisch. Die Kurve verläuft erheblich flacher weiter.

- c) Löst man die Nernstsche Gleichung für das Redoxpaar nach der Konzentration der  $Mn^{2+}$ -Ionen  $c(Mn^{2+})$  auf, so erhält man

$$\begin{aligned} c(Mn^{2+}) &= 10^{-\frac{(E-E_0)*5}{0,058V}} * c(MnO_4^-) * c(H^+)^8 \\ &= 10^{-\frac{(0,93-1,51)*5}{0,058V}} * 0,01 * (1 * 10^{-7})^8 \\ &= 1 * 10^{-8} mol/l. \end{aligned}$$

Dabei ist zu beachten, dass eine Einheitenanalyse in diesem Fall nicht sinnvoll ist, da in der Nernstschen Gleichung unter dem Logarithmus die Einheiten meist nicht berücksichtigt werden.

- d) Für die Konzentrationen an  $MnO_4^-$ -Ionen am Ende der Säurezugabe gilt:

$$c(MnO_4^-) = \frac{0,1 mol/l * 10 ml}{110 ml} = 0,00909 mol/l.$$

Für die Konzentration der  $H^+$ -Ionen ergibt sich entsprechend:

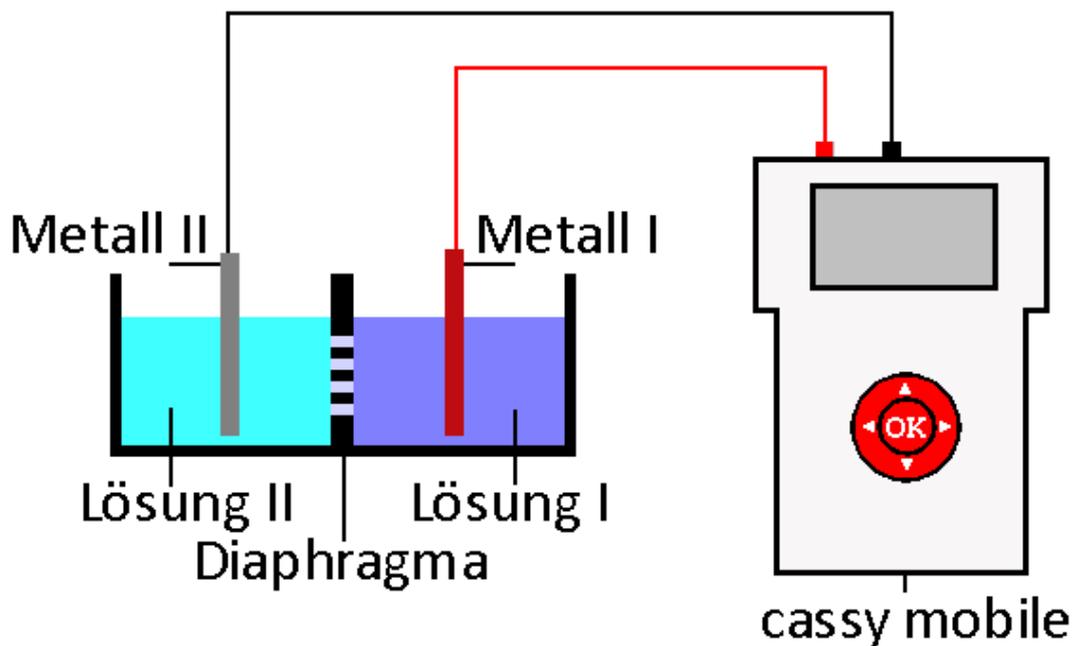
$$c(H^+) = \frac{0,05 mol/l * 2 * 10 ml}{110 ml} = 0,00909 mol/l.$$

Damit erhält man für das Endpotential mit der Nernstschen Gleichung:

$$\begin{aligned} E &= E_0 + \frac{0,058V}{5} * \log \frac{c(MnO_4^-) * c(H^+)^8}{c(Mn^{2+})} \\ &= 1,51V + \frac{0,058V}{5} * \log \frac{0,00909 mol/l * (0,00909 mol/l)^8}{1 * 10^{-8} mol/l} \\ &= 1,39V. \end{aligned}$$

Dieser Wert ist etwas höher als der gemessene Wert  $E = 1,34 V$ . Mögliche Fehlerquellen sind nicht genau eingestellte Lösungen und die Annahme einer neutralen Lösung zu Beginn der Titration. Verwendet wurde entionisiertes Wasser und nicht destilliertes Wasser, das meist einen leicht sauren pH-Wert besitzt. Das hätte wegen der 8. Potenz für die errechnete Anfangskonzentration der  $Mn^{2+}$ -Ionen einen erheblichen Fehler zur Folge. Der Wert wäre deutlich höher und das errechnete Endpotential tiefer.

### Versuch 3: Redoxpotential $\text{Ag}/\text{Ag}^+$



#### Durchführung

- 1) Bauen Sie den Versuch gemäß der Abb. mit den Elektrochemiekästen auf.
- 2) Aktivieren Sie im Startmenü die Option Aufnahme: manuell. Wählen Sie im  $U_A$ -Menü die Optionen: Bereich: 0 V...1 V, Erfassung: gemittelte Werte (DC), Nullpunkt: links.
- 3) Füllen Sie die rechte Kammer mit  $\text{AgNO}_3$ -Lösung der Konzentration  $c = 0,1 \text{ mol/l}$  und die linke mit einer  $\text{AgNO}_3$ -Lösung unbekannter Konzentration. Benutzen Sie in beiden Halbzellen Silberbleche als Metalle.
- 4) Messen Sie die Spannung zwischen beiden Halbzellen. Speichern Sie den Wert, in dem Sie die OK-Taste drücken.
- 5) Fügen Sie zur linken Kammer  $V = 2 \text{ ml}$  verdünnter  $\text{NaCl}$ -Lösung hinzu und rühren Sie mit dem Silberblech kurz um. Warten Sie bis sich die Anzeige stabilisiert hat und speichern Sie die Spannung, in dem Sie die OK-Taste drücken.

#### Aufgaben

- a) Interpretieren Sie die Messergebnisse.
- b) Berechnen Sie mit Hilfe der Nernstschen Gleichung die Konzentration der  $\text{Ag}^+$ -Ionen in beiden Teilversuchen.
- c) Diskutieren Sie mögliche Fehlerquellen. Überlegen Sie, wie man die  $\text{Ag}^+$ -Konzentrationen genauer bestimmen könnte.

### Beobachtung

Man erhält im ersten Teilversuch z. B.  $U = 48 \text{ mV}$  und im zweiten Teilversuch  $U = 403 \text{ mV}$ .

### Auswertung

- a) Zwischen beiden Halbzellen tritt eine Spannung auf, weil beide Kammern  $\text{Ag}^+$ -Ionen unterschiedlicher Konzentration enthalten. Nach der Nernstschen Gleichung sinkt das Potential einer Silberhalbzelle mit der Konzentration der  $\text{Ag}^+$ -Ionen. Setzt man NaCl-Lösung hinzu, so fällt schwer lösliches AgCl aus. Die Konzentration der  $\text{Ag}^+$ -Ionen in der linken Kammer sinkt weiter. Da die Konzentration in der rechten Kammer gleich bleibt, steigt die Spannung zwischen beiden Halbzellen.
- b) Die Nernstsche Gleichung für das galvanische Element aus beiden Silberhalbzellen lautet:

$$U = E_1 - E_2 = 0,058V * \log \frac{c_1}{c_2}.$$

Darin ist  $E_1$  das Potential der Bezugshalbzelle,  $c_1$  die  $\text{Ag}^+$ -Konzentration in dieser Halbzelle.  $E_2$  und  $c_2$  sind die entsprechenden Werte für die Messzelle. Löst man diese Gleichung nach  $c_2$  auf, so folgt:

$$c_2 = c_1 * 10^{-\frac{U}{0,058V}}.$$

Setzt man die gemessenen Werte ein, so erhält man im 1. Teilversuch:

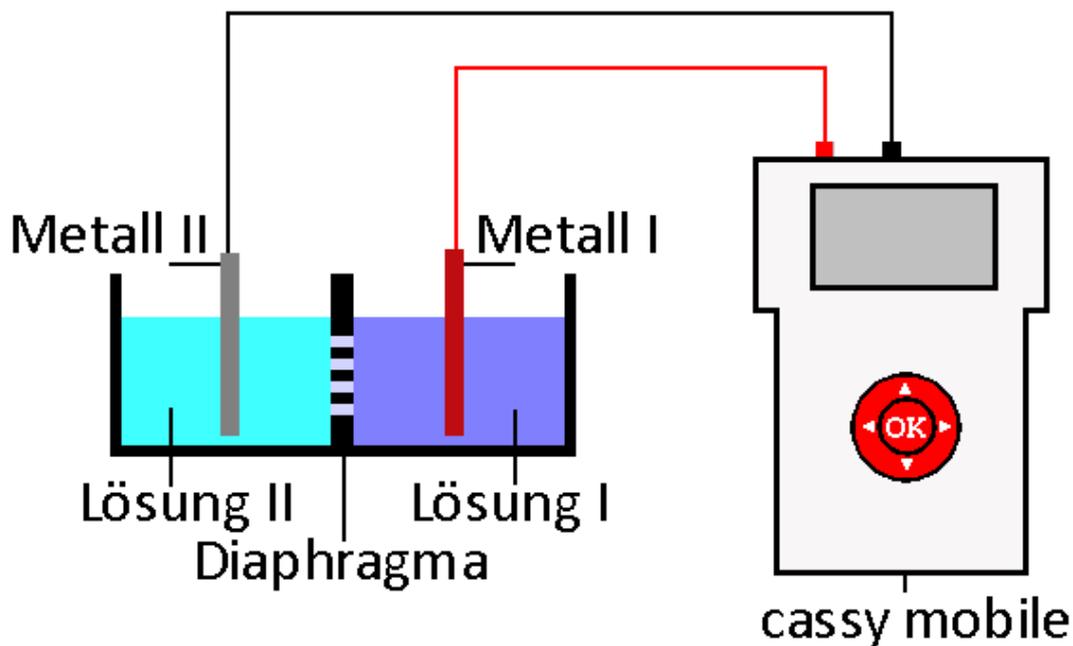
$$c_2 = 0,1 \text{ mol/l} * 10^{-\frac{0,047V}{0,058V}} = 0,0155 \text{ mol/l}.$$

und im 2. Teilversuch:

$$c_2 = 0,1 \text{ mol/l} * 10^{-\frac{0,403V}{0,058V}} = 1,13 * 10^{-8} \text{ mol/l}.$$

- c) Da die Spannung als Zehnerpotenz in die Rechnung eingeht, hat ein kleiner Messfehler bei der Spannung einen großen Fehler in der Konzentration zur Folge. Daher bestimmt man den genauen Gehalt einer  $\text{Ag}^+$ -Lösung besser durch eine Titration mit einer genau eingestellten NaCl-Lösung (vgl. Versuch 6 im Kapitel Redoxpotentiale/Titrationen).

#### Versuch 4: Redoxpotential $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$



#### Durchführung

- 1) Bauen Sie den Versuch gemäß der Abb. mit den Elektrochemiekästen auf.
- 2) Aktivieren Sie im Startmenü die Option Aufnahme: manuell. Wählen Sie im  $U_A$ -Menü die Optionen: Bereich: 0 V...1 V, Erfassung: gemittelte Werte (DC), Nullpunkt: links.
- 3) Füllen Sie die rechte Kammer mit  $\text{CuSO}_4$ -Lösung der Konzentration  $c = 0,1 \text{ mol/l}$  und die linke mit einer  $\text{CuSO}_4$ -Lösung unbekannter Konzentration. Benutzen Sie in beiden Halbzellen Kupferbleche als Metalle.
- 4) Messen Sie die Spannung zwischen beiden Halbzellen. Speichern Sie den Wert, in dem Sie die OK-Taste drücken.
- 5) Fügen Sie zur linken Kammer  $V = 2 \text{ ml}$  verdünnter NaOH-Lösung hinzu und rühren Sie mit dem Kupferblech kurz um. Warten Sie bis sich die Anzeige stabilisiert hat und speichern Sie die Spannung, in dem Sie die OK-Taste drücken.

#### Aufgaben

- a) Interpretieren Sie die Messergebnisse.
- b) Berechnen Sie mit Hilfe der Nernstschen Gleichung die Konzentration der  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen in beiden Teilversuchen.
- c) Diskutieren Sie mögliche Fehlerquellen. Überlegen Sie, wie man die  $\text{Cu}^{2+}$ -Konzentrationen genauer bestimmen könnte.

### Beobachtung

Man erhält im ersten Teilversuch z. B.  $U = 19,3 \text{ mV}$  und im zweiten Teilversuch  $U = 288 \text{ mV}$ .

### Auswertung

- a) Zwischen beiden Halbzellen tritt eine Spannung auf, weil beide Kammern  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen unterschiedlicher Konzentration enthalten. Nach der Nernstschen Gleichung sinkt das Potential einer Kupferhalbzelle mit der Konzentration der  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen. Setzt man NaOH-Lösung hinzu, so fällt schwer lösliches  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  aus. Die Konzentration der  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen in der linken Kammer sinkt weiter. Da die Konzentration in der rechten Kammer gleich bleibt, steigt die Spannung zwischen beiden Halbzellen.
- b) Die Nernstsche Gleichung für das galvanische Element aus beiden Kupferhalbzellen lautet:

$$U = E_1 - E_2 = \frac{0,058V}{2} * \log \frac{c_1}{c_2}.$$

Darin ist  $E_1$  das Potential der Bezugshalbzelle,  $c_1$  die  $\text{Cu}^{2+}$ -Konzentration in dieser Halbzelle.  $E_2$  und  $c_2$  sind die entsprechenden Werte für die Messzelle. Löst man diese Gleichung nach  $c_2$  auf, so folgt:

$$c_2 = c_1 * 10^{-\frac{U}{0,029V}}.$$

Setzt man die gemessenen Werte ein, so erhält man im 1. Teilversuch:

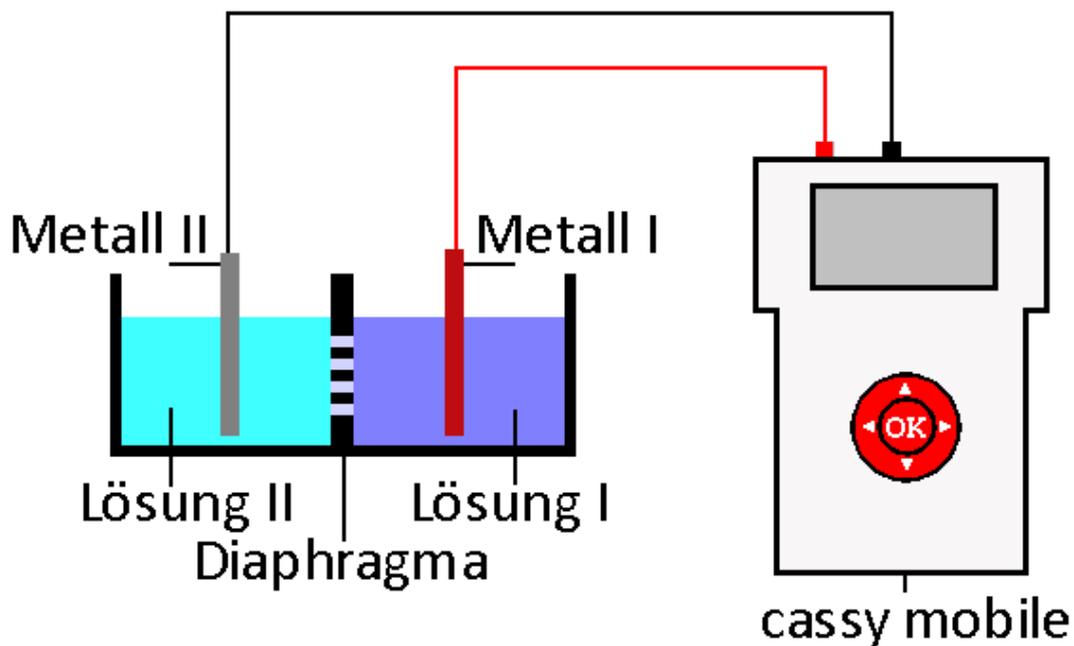
$$c_2 = 0,1 \text{ mol/l} * 10^{-\frac{0,0193V}{0,029V}} = 0,0216 \text{ mol/l}.$$

und im 2. Teilversuch:

$$c_2 = 0,1 \text{ mol/l} * 10^{-\frac{0,288V}{0,029V}} = 1,17 * 10^{-11} \text{ mol/l}.$$

- c) Da die Spannung als Zehnerpotenz in die Rechnung eingeht, hat ein kleiner Messfehler bei der Spannung einen großen Fehler in der Konzentration zur Folge. Daher bestimmt man den genauen Gehalt einer  $\text{Cu}^{2+}$ -Lösung besser durch eine Titration mit einer genau eingestellten NaOH-Lösung.

## Versuch 5: Spannung verschiedener galvanischer Zellen



### Durchführung

- 1) Bauen Sie den Versuch für drei Zellenpaare gemäß der Abb. mit den Elektrochemiekästen auf.
- 2) Aktivieren Sie im Startmenü die Option Aufnahme: manuell. Wählen Sie im  $U_A$ -Menü die Optionen: Bereich: 0 V...3 V, Erfassung: gemittelte Werte (DC), Nullpunkt: links.
- 3) Füllen Sie die linke Kammer des 1. Zellenpaares mit  $\text{CuSO}_4$ -Lösung der Konzentration  $c = 0,1 \text{ mol/l}$  und die rechte mit  $\text{AgNO}_3$ -Lösung der Konzentration  $c = 0,1 \text{ mol/l}$ . Benutzen Sie in der linken Halbzelle ein Kupferblech und in der rechten ein Silberblech als Metall.
- 4) Füllen Sie die linke Kammer des 2. Zellenpaares mit  $\text{ZnSO}_4$ -Lösung der Konzentration  $c = 0,1 \text{ mol/l}$  und die rechte mit  $\text{AgNO}_3$ -Lösung der Konzentration  $c = 0,1 \text{ mol/l}$ . Benutzen Sie in der linken Halbzelle ein Zinkblech und in der rechten ein Silberblech als Metall.
- 5) Füllen Sie die linke Kammer des 3. Zellenpaares mit  $\text{ZnSO}_4$ -Lösung der Konzentration  $c = 0,1 \text{ mol/l}$  und die rechte mit  $\text{CuSO}_4$ -Lösung der Konzentration  $c = 0,1 \text{ mol/l}$ . Benutzen Sie in der linken Halbzelle ein Zinkblech und in der rechten ein Kupferblech als Metall.
- 6) Messen Sie für jedes Zellenpaar die Spannung zwischen beiden Halbzellen. Speichern Sie jeweils den Wert, in dem Sie die OK-Taste drücken.

### Aufgaben

- a) Interpretieren Sie die Messergebnisse.
- b) Ordnen Sie die Metalle nach der Größe ihres Potentials. Begründen Sie.
- c) Diskutieren Sie mögliche Fehlerquellen.

### Beobachtung

Man misst z. B. folgende Spannungen:

$$U(\text{Ag}/\text{Cu}) = 0,42\text{V},$$

$$U(\text{Cu}/\text{Zn}) = 1,09\text{V},$$

$$U(\text{Ag}/\text{Zn}) = 1,51\text{V}.$$

Dabei ist das zuerst genannte Metall jeweils der Pluspol.

### Auswertung

a) Die Spannungen verhalten sich additiv. Es gilt:

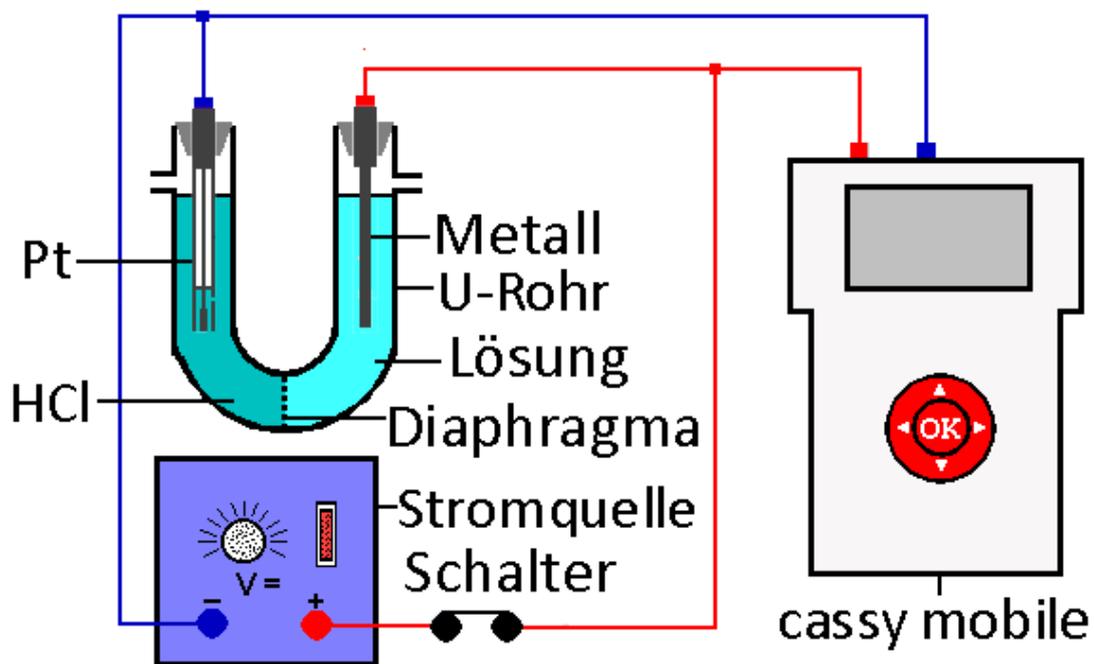
$$U(\text{Ag}/\text{Zn}) = U(\text{Ag}/\text{Cu}) + U(\text{Cu}/\text{Zn}).$$

Da die Spannung als Differenz zweier Potentiale definiert ist, besitzt jede Halbzelle offensichtlich ein eigenes Potential, auch Normalpotential genannt. Mit ihnen kann man die Spannungen beliebiger galvanischer Elemente aus je zwei Halbzellen berechnen, in dem man das Potential  $E_-$  der negativen Halbzelle vom Potential  $E_+$  der positiven Halbzelle abzieht. Es gilt:

$$U = E_+ - E_-.$$

- b) Silber besitzt das höchste Potential, da es in beiden Teilversuchen, an denen es beteiligt ist, den Pluspol bildet, gefolgt von Kupfer. Zink hat das niedrigste Potential der drei Metalle.
- c) Eine mögliche Fehlerquelle ist die Konzentration der Lösungen. Wollte man die Spannungen unter Normalbedingungen messen, so müsste man außerdem in jeder Halbzelle eine Ionenkonzentration  $c = 1 \text{ mol/l}$  verwenden. Das Potential einer Halbzelle sinkt mit abnehmender Konzentration der Ionen.

## Versuch 6a: Normalpotentiale 1. Versuchsaufbau



### Durchführung

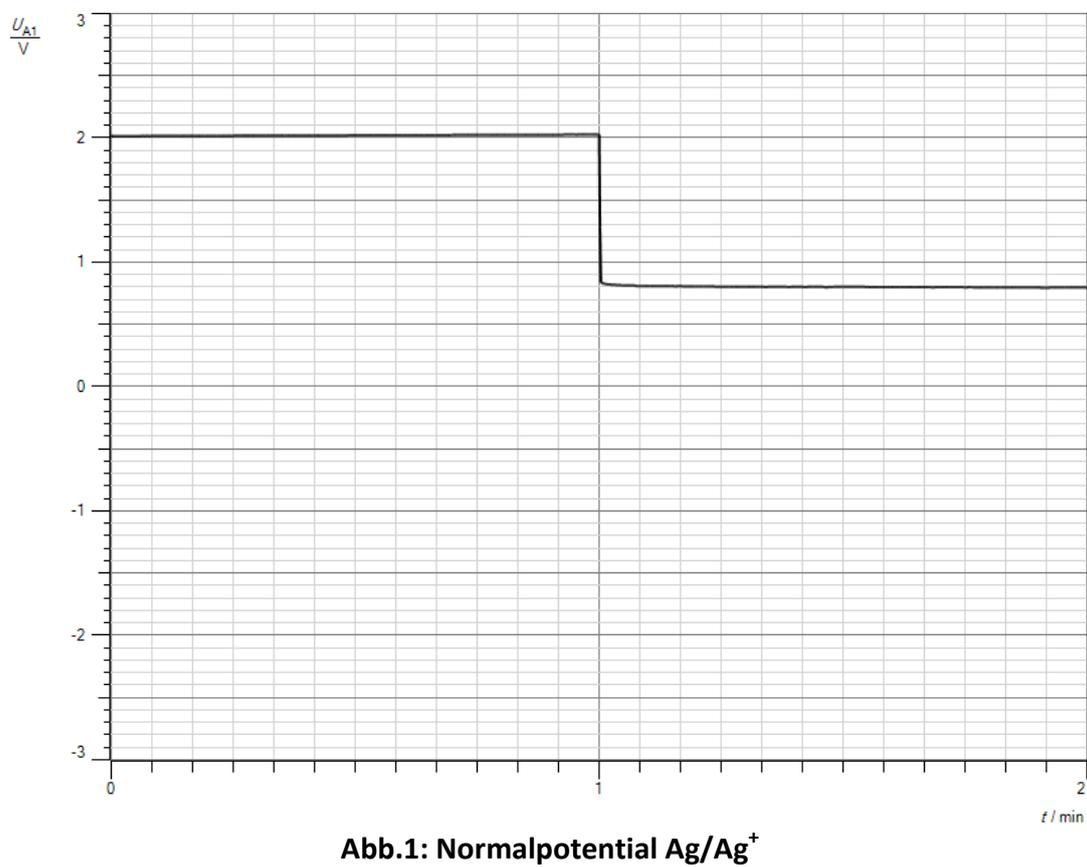
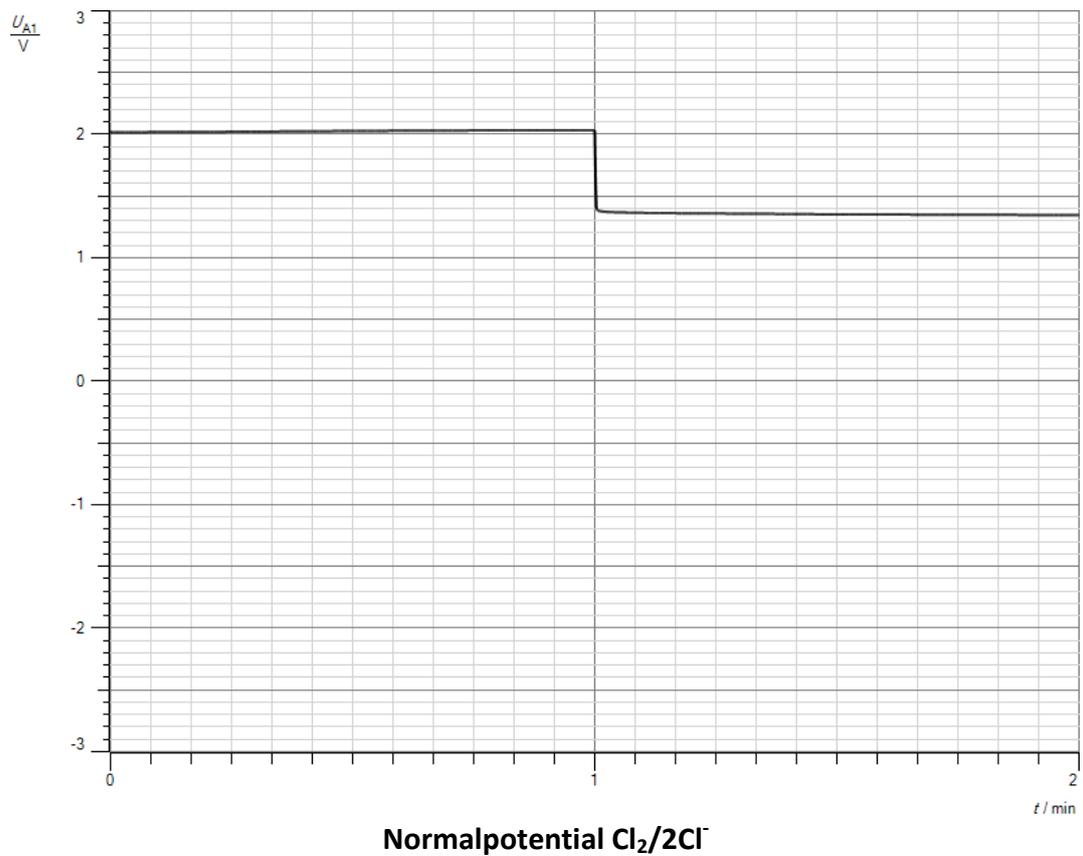
- 1) Bauen Sie den Versuch gemäß der Abb. auf. Füllen Sie die linke und rechte Kammer mit HCl-Lösung der Konzentration  $c = 1 \text{ mol/l}$ . Benutzen Sie in beiden eine Platinelektrode.
- 2) Aktivieren Sie im Startmenü die Option Messzeit: 2 min. Wählen Sie im  $U_A$ -Menü die Optionen: Bereich:  $-3 \text{ V} \dots 3 \text{ V}$ , Erfassung: gemittelte Werte (DC), Nullpunkt: Mitte.
- 3) Legen Sie eine Spannung  $U = 2 \text{ V}$  an, schließen Sie den Schalter und starten Sie cassy mobile.
- 4) Elektrolysieren Sie etwa 1 Minute lang.
- 5) Öffnen Sie den Schalter. Cassy mobile beendet den Versuch nach insgesamt 2 Minuten automatisch.
- 6) Wiederholen Sie den Versuch, in dem Sie die rechte Kammer mit  $\text{ZnSO}_4$ -Lösung der Konzentration  $c = 1 \text{ mol/l}$  füllen und einen Zinkstab als Elektrode benutzen.
- 7) Wiederholen Sie den Versuch, in dem Sie die rechte Kammer mit  $\text{AgNO}_3$ -Lösung der Konzentration  $c = 1 \text{ mol/l}$  füllen und einen Silberstab als Elektrode benutzen.
- 8) Wiederholen Sie den Versuch, in dem Sie die rechte Kammer mit  $\text{CuSO}_4$ -Lösung der Konzentration  $c = 1 \text{ mol/l}$  füllen und einen Kupferstab als Elektrode benutzen.

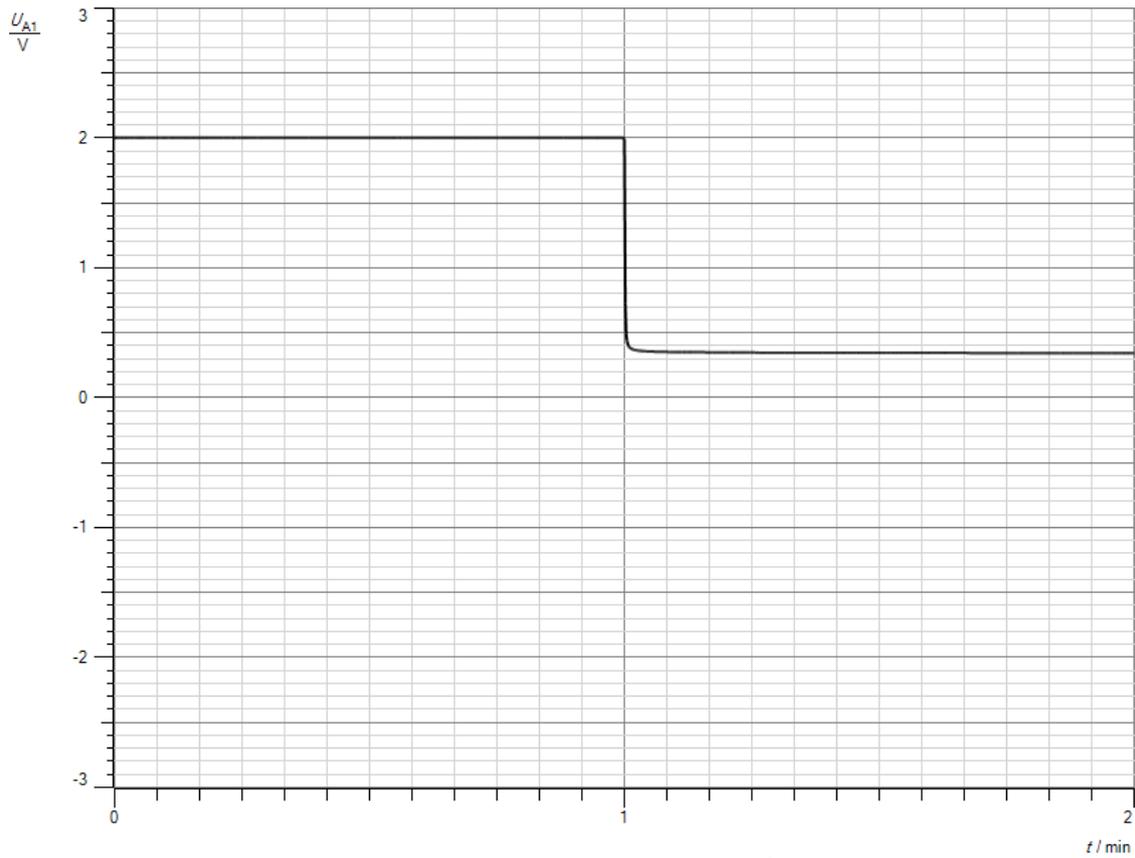
### Aufgaben

- a) Erklären Sie die Kurvenverläufe.
- b) Ermitteln Sie aus den Kurven die Normalpotentiale der beteiligten Stoffe.
- c) Ordnen Sie die Stoffe nach der Größe ihres Potentials.
- d) Vergleichen Sie die Ergebnisse mit den Literaturwerten für die Normalpotentiale und diskutieren Sie mögliche Fehlerquellen.
- e) Beurteilen Sie die Wasserstoffelektrode als Bezugs elektrode. Erkundigen Sie sich im Internet, welche Bezugs elektroden in Redoxelektroden verwendet werden. Erklären Sie.
- f) Versetzen Sie in einem Becherglas die Metallbleche mit etwas Salzsäure. Beschreiben Sie Ihre Beobachtungen und erklären Sie sie.

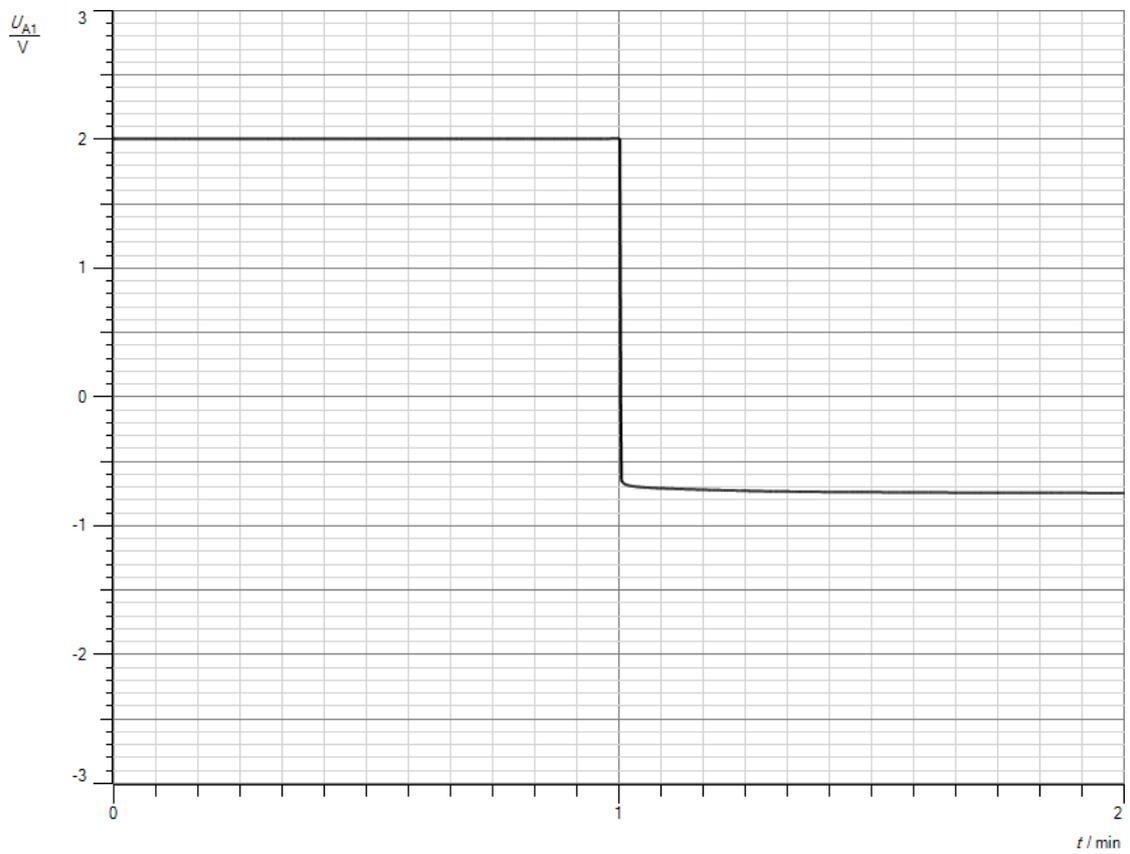
### Beobachtung

Man erhält z.B. folgende Messkurven:





**Abb.2: Normalpotential Cu/Cu<sup>2+</sup>**



**Abb.3: Normalpotential Zn/Zn<sup>2+</sup>**

### Auswertung

- a) Zunächst bleibt die Spannung konstant bei  $U = 2V$ , da die Spannungsquelle anliegt. Nach dem Abklemmen sollte die Spannung schlagartig auf null absinken. Aber die Anordnung ist durch die Elektrolyse zu einer galvanischen Zelle geworden mit einer Eigenspannung. Sie entspricht dem Potential der rechten Halbzelle, da das Potential der Wasserstoffelektrode zu Null definiert wurde.
- b) Man liest die Spannung an cassy mobile oder aus dem Diagramm ab, wenn sich die Anzeige stabilisiert hat. Daraus errechnet man die Potentiale der rechten Halbzellen. Es ergeben sich folgende Werte:

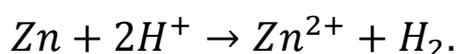
$$\begin{aligned}E_0(Cl_2/2Cl^-) &= U - E_0(2H^+/H_2) \\ &= 1,35V - 0V \\ &= 1,35V\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}E_0(Ag^+/Ag) &= U - E_0(2H^+/H_2) \\ &= 0,80V - 0V \\ &= 0,80V\end{aligned}$$

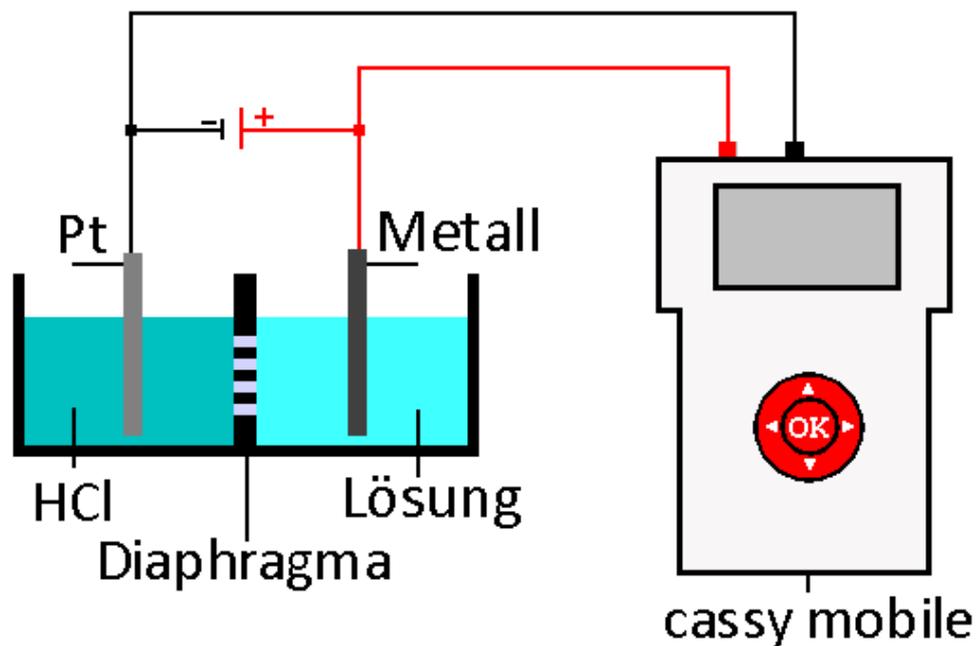
$$\begin{aligned}E_0(Cu^{2+}/Cu) &= U - E_0(2H^+/H_2) \\ &= 0,35V - 0V \\ &= 0,35V\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}E_0(Zn^{2+}/Zn) &= U - E_0(2H^+/H_2) \\ &= -0,75V - 0V \\ &= -0,75V\end{aligned}$$

- c) Chlor hat das größte Normalpotential, gefolgt von Silber, Kupfer und Zink.
- d) Vergleicht man die gemessenen Potentiale mit den Normalpotentialen der betreffenden Stoffe, so stellt man fest, dass die Werte sehr gut übereinstimmen.
- e) Die Wasserstoffelektrode ist als Bezugs elektrode im Dauerbetrieb schlecht geeignet wegen des gasförmigen Wasserstoffs. Sein Druck in der Lösung muss unter Normalbedingungen exakt  $p = 1013 \text{ hPa}$  betragen. Das ist rein praktisch nur schwer zu realisieren. Daher benutzt man in Einstabredoxelektroden als Bezugs elektrode eine  $Ag/AgCl$ -Elektrode oder eine  $Hg/Hg_2Cl_2$ -Elektrode, auch Kalomelelektrode genannt. Ihr Potential ist sehr konstant (vgl. Versuch 1 und 2).
- f) Am Zink steigen Gasblasen auf, an den beiden anderen Metallen nicht. Das Normalpotential von Silber und Kupfer ist größer als das von Wasserstoff. Daher werden sie von Säuren nicht angegriffen. Zink hingegen setzt aus Säuren Wasserstoff frei, da sein Normalpotential negativ und damit kleiner als das des Wasserstoffs ist. Die Reaktionsgleichung lautet:



## Versuch 6b: Normalpotentiale 2. Versuchsaufbau



### Durchführung

- 1) Bauen Sie den Versuch gemäß der Abb. mit den Elektrochemiekästen auf. Füllen Sie die linke und rechte Kammer mit HCl-Lösung der Konzentration  $c = 1 \text{ mol/l}$ . Benutzen Sie in beiden eine Platinelektrode.
- 2) Aktivieren Sie im Startmenü die Option Messzeit: 2 min. Wählen Sie im  $U_A$ -Menü die Optionen: Bereich:  $-10 \text{ V} \dots 10 \text{ V}$ , Erfassung: gemittelte Werte (DC), Nullpunkt: Mitte.
- 3) Schalten Sie die Spannungsquelle  $U = 3 \text{ V}$  ein und verbinden Sie sie mit den Zellen. Achten Sie unbedingt auf die richtige Polung. Starten Sie cassy mobile.
- 4) Elektrolysieren Sie etwa 1 Minute lang.
- 5) Schalten Sie die Spannungsquelle aus. Cassy beendet den Versuch nach insgesamt 2 Minuten automatisch.
- 6) Wiederholen Sie den Versuch, in dem Sie die rechte Kammer mit  $\text{ZnSO}_4$ -Lösung der Konzentration  $c = 1 \text{ mol/l}$  füllen und einen Zinkstab als Elektrode benutzen.
- 7) Wiederholen Sie den Versuch, in dem Sie die rechte Kammer mit  $\text{AgNO}_3$ -Lösung der Konzentration  $c = 1 \text{ mol/l}$  füllen und einen Silberstab als Elektrode benutzen.
- 8) Wiederholen Sie den Versuch, in dem Sie die rechte Kammer mit  $\text{CuSO}_4$ -Lösung der Konzentration  $c = 1 \text{ mol/l}$  füllen und einen Kupferstab als Elektrode benutzen.

### Aufgaben

- a) Erklären Sie die Kurvenverläufe.
- b) Ermitteln Sie aus den Kurven die Normalpotentiale der beteiligten Stoffe.
- c) Ordnen Sie die Stoffe nach der Größe ihres Normalpotentials.
- d) Vergleichen Sie die Ergebnisse mit den Literaturwerten für die Normalpotentiale und diskutieren Sie mögliche Fehlerquellen.
- e) Beurteilen Sie die Wasserstoffelektrode als Bezugs elektrode. Erkundigen Sie sich im Internet, welche Bezugselektroden in Redoxelektroden verwendet werden. Erklären Sie.
- f) Versetzen Sie in einem Becherglas die Metallbleche mit etwas Salzsäure. Beschreiben Sie Ihre Beobachtungen und erklären Sie sie.

### Beobachtung

Man erhält im 1. Teilversuch z.B. folgende Kurven:

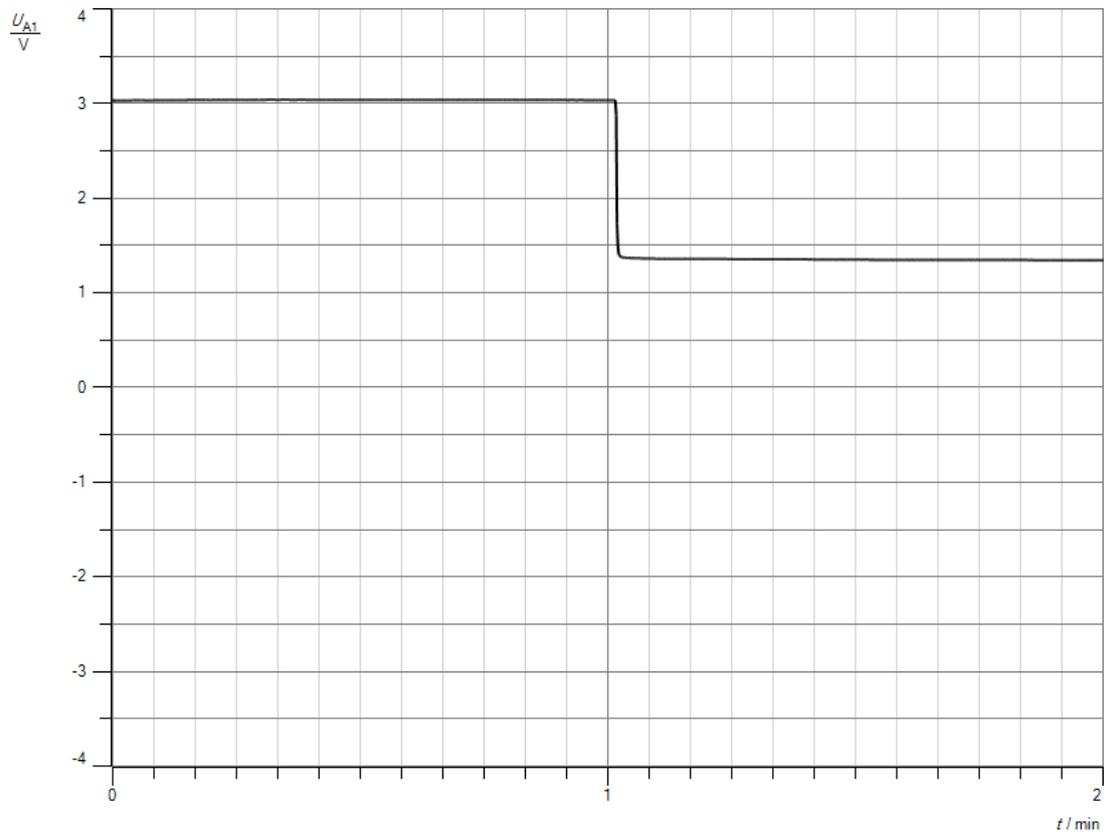


Abb.1: Normalpotential  $Cl_2/2Cl^-$

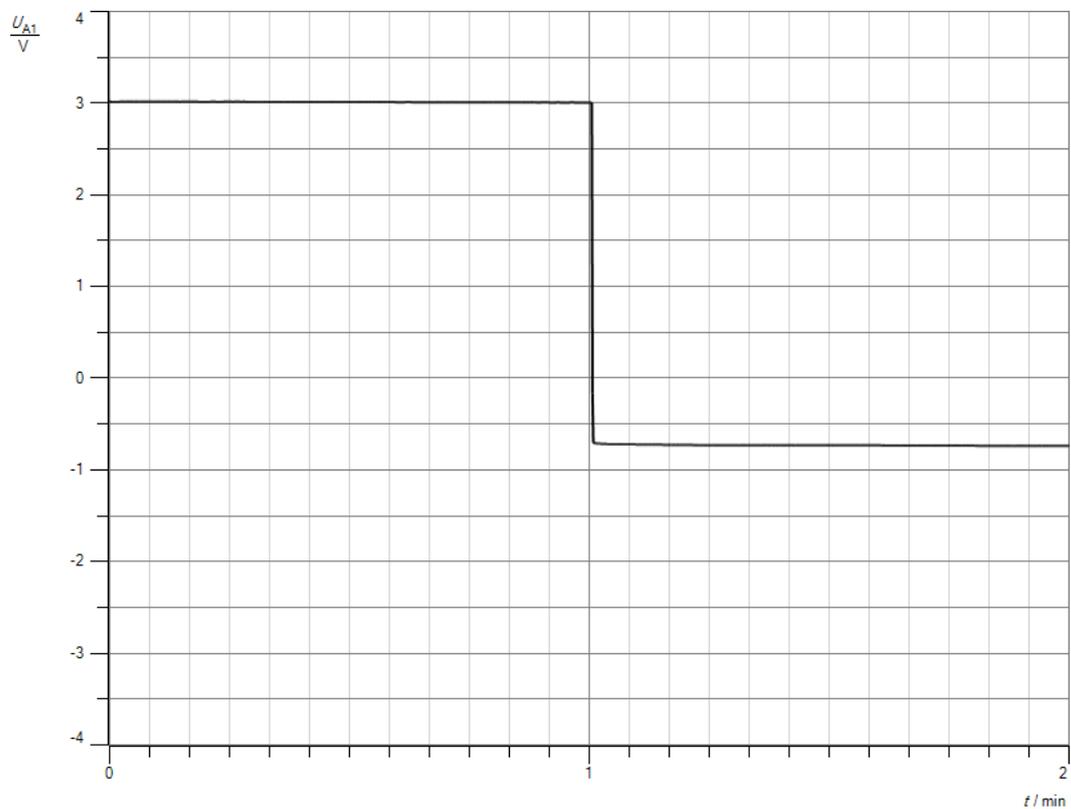


Abb.2: Normalpotential  $Zn^{2+}/Zn$

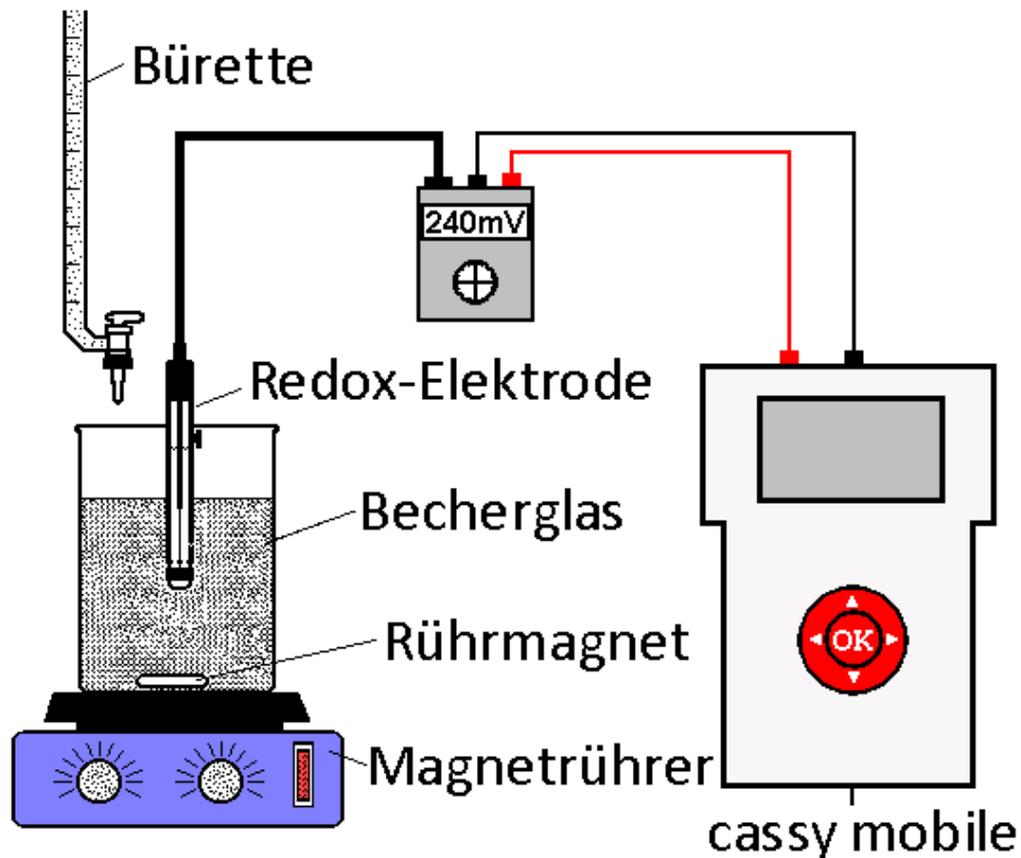
An den beiden Beispielkurven sieht man, dass die Messkurven den Kurven entsprechen, die man in Versuch 6a erhält. Nur beträgt die Elektrolysiserspannung jeweils  $U = 3 \text{ V}$  statt  $U = 2 \text{ V}$ .

### **Auswertung**

s. Versuch 6a

## 5.2.2 Titrationen

### Versuch 1: Titration von Eisen(II)-sulfat mit Kaliumpermanganat



#### Durchführung

- 1) Bauen Sie den Versuch gemäß der Abb. auf.
- 2) Aktivieren Sie im  $U_A$ -Menü die Optionen: Bereich: 0 V...3 V, Erfassung: gemittelte Werte (DC), Nullpunkt: links.
- 3) Füllen Sie die Bürette mit Kaliumpermanganatlösung ( $c \approx 0,1 \text{ mol/l}$ ).
- 4) Geben Sie ins Becherglas  $V = 10 \text{ ml}$  Eisen(II)-sulfatlösung ( $c = 0,5 \text{ mol/l}$ ) und  $V = 15 \text{ ml}$  Schwefelsäure ( $c$ , ätzend) ( $c = 0,05 \text{ mol/l}$ ). Füllen Sie mit Wasser auf  $V = 100 \text{ ml}$  auf.
- 5) Starten Sie den Magnetrührer und cassy mobile.
- 6) Titrieren Sie tropfenweise. Beenden Sie die Titration nach Zugabe von  $V = 15 \text{ ml}$  Kaliumpermanganatlösung.
- 7) Stoppen Sie cassy mobile und den Magnetrührer.

#### Aufgaben

- a) Beschreiben Sie Ihre Beobachtungen während der Titration und erklären Sie sie.
- b) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung.
- c) Erläutern und erklären Sie den Kurvenverlauf.
- d) Ermitteln Sie den Potentialwert am Halbäquivalenzpunkt. Diskutieren Sie seinen Wert.
- e) Ermitteln Sie aus dem Diagramm den Äquivalenzpunkt.
- f) Berechnen Sie die genaue Konzentration der Eisensulfatlösung mit der Titergleichung.
- g) Diskutieren Sie, ob man den Endpunkt der Titration auch anhand der Färbung der Permanganationen erkennen könnte. Diskutieren Sie mögliche Fehlerquellen.

## Beobachtung

Man erhält z.B. folgende Messkurve:

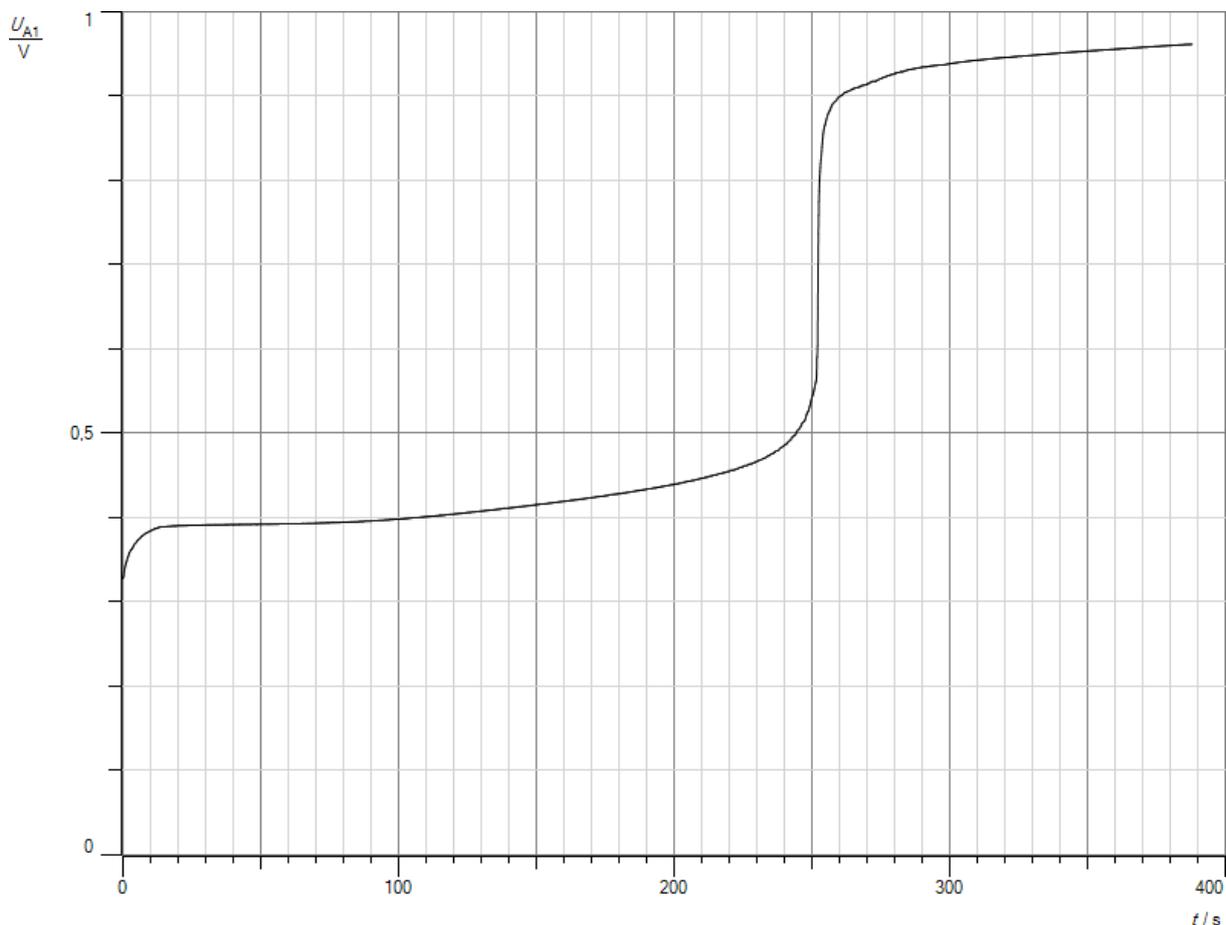
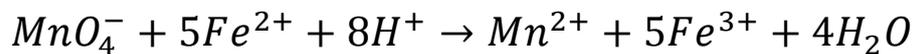


Abb.1: Redox titration von  $\text{FeSO}_4$  mit  $\text{KMnO}_4$

## Auswertung

- Während der Titration verfärbt sich die Lösung allmählich von schwach hellgrün nach dunkelbraun. Es fällt kein Braunstein aus. Kaliumpermanganat wird bis zur Stufe der farblosen  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen reduziert. Die rostbraune Farbe rührt von den gebildeten  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen her.
- Die Reaktionsgleichung lautet:



- Zu Beginn ist das Potential des Redoxpaares  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  sehr niedrig, da fast keine  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen in der Lösung vorliegen. Nach Zugabe einiger weniger Tropfen Kaliumpermanganatlösung erreicht ihre Konzentration schlagartig einen messbaren Wert. Das Potential steigt sprunghaft an. Im weiteren Verlauf der Titration nimmt ihre Konzentration kontinuierlich zu, da die vorhandenen  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen nach und nach oxidiert werden. Es bildet sich ein etwa gleichmolares Gemisch aus  $\text{Fe}^{2+}$ - und  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen. Das Potential ändert sich in diesem Bereich kaum. In der Nähe des Äquivalenzpunktes sinkt die Konzentration der  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen innerhalb weniger Tropfen um mehrere Zehnerpotenzen. Das Potential steigt sprunghaft an. Gleiches gilt für das Potential des Redoxpaares  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ , da die zuge-

fürten  $\text{MnO}_4^-$ -Ionen nicht mehr reduziert werden. Ihre Konzentration in der Lösung steigt kontinuierlich und mit ihr das Potential.

- d) Am Halbäquivalenzpunkt beträgt das Potential  $E = 0,4 \text{ V}$ . Addiert man dazu das Potential der Bezugselektrode, so ergibt sich

$$E = 0,4\text{V} + 0,22\text{V} = 0,62\text{V}.$$

Dieser Wert liegt deutlich unter dem Literaturwert (s. Kapitel 3.1). In der Literatur wird diese Erscheinung damit erklärt, dass  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen mit zahlreichen Anionen Komplexe bilden, so dass die Konzentration an freien  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen deutlich geringer ist als die tatsächliche. Im vorliegenden Fall sind dafür die Anionen der unterschiedlichen Oxidationsstufen des Mangans verantwortlich. Umso erstaunlicher ist es, dass am Ende der Titration alle Manganatome in die zweiwertige Stufe übergegangen sind.

- e) Der Äquivalenzpunkt liegt bei

$$V = \frac{253s}{388s} * 15\text{ml} = 9,78\text{ml}$$

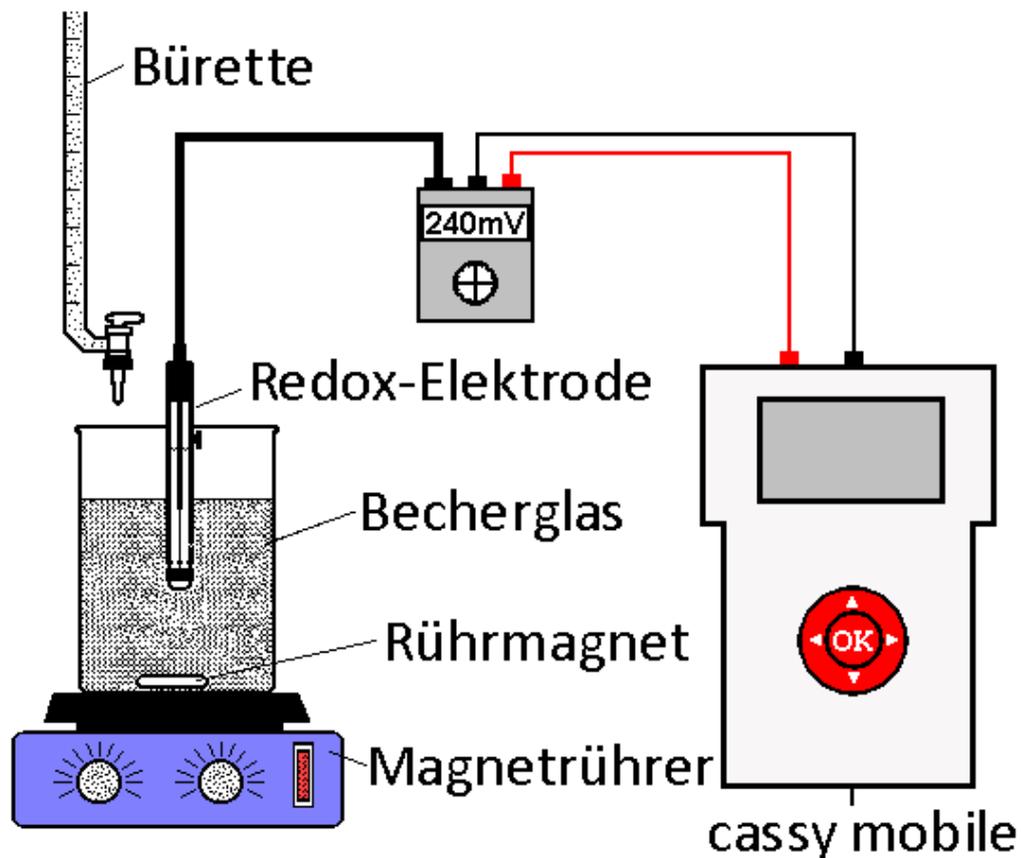
Kaliumpermanganatlösung.

- f) Damit erhält man für die Konzentration der Eisen(II)-Sulfatlösung nach der Titergleichung:

$$c = \frac{9,78\text{ml} * 0,1\text{mol/l} * 5}{10\text{ml} * 1} = 0,489\text{mol/l}.$$

- g) Die Erkennung des Endpunktes nur anhand der Farbe der Permanganationen ist problematisch. Daher wird in der Standardliteratur zur quantitativen Analyse empfohlen, der Lösung etwas Phosphorsäure zuzusetzen, die mit den gebildeten Eisen(III)-Ionen eine farblose Komplexverbindung eingeht. Dann lässt sich der Endpunkt daran erkennen, dass die Lösung durch die überschüssigen Permanganationen violett gefärbt wird. Genauer ist jedoch die Titration mit einer Redoxelektrode wie im obigen Versuch gezeigt. Führt man den Versuch wie beschrieben durch, so braucht man für exakte Messungen eine Steady-Flow-Bürette, da der Ausfluss aus herkömmlichen Büretten schwanken kann. Der genaue Äquivalenzpunkt lässt sich dann nur schwer aus der Kurve ermitteln, da die Proportionalität zwischen der Messzeit und dem zugeführten Volumen an Kaliumpermanganat nicht mehr gegeben ist. Außerdem kann man die Skala der Bürette nur schlecht ablesen wegen der sehr dunklen Farbe der Kaliumpermanganatlösung. Die Probleme kann man vermeiden, indem man die Messkurve per Hand aufnimmt und die Eisen(II)-Lösung als Titer benutzt. Diese Vorgehensweise wird in Versuch 2 vorgestellt.

## Versuch 2: Titration von Kaliumpermanganat mit Eisen(II)-sulfat



### Durchführung

- 1) Bauen Sie den Versuch gemäß der Abb. auf.
- 2) Aktivieren Sie im Startmenü die Option Aufnahme: manuell. Wählen Sie im  $U_A$ -Menü die Optionen: Bereich: 0 V...3 V, Erfassung: gemittelte Werte (DC), Nullpunkt: links.
- 3) Füllen Sie die Bürette mit Eisen(II)-Sulfatlösung ( $c \approx 0,5 \text{ mol/l}$ ).
- 4) Geben Sie ins Becherglas  $V = 10 \text{ ml}$  Kaliumpermanganatlösung ( $c = 0,1 \text{ mol/l}$ ) und  $V = 15 \text{ ml}$  Schwefelsäure ( $c$ , ätzend) ( $c = 0,05 \text{ mol/l}$ ). Füllen Sie mit Wasser auf  $V = 100 \text{ ml}$  auf.
- 5) Titrieren Sie in Schritten von  $0,5 \text{ ml}$ , rühren Sie jeweils um bis sich der angezeigte Wert nicht mehr ändert und speichern Sie den Messwert durch Drücken der OK-Taste.
- 6) Beenden Sie die Titration nach Zugabe von  $V = 15 \text{ ml}$  Eisen(II)-sulfatlösung.

### Aufgaben

- a) Beschreiben Sie Ihre Beobachtungen während der Titration und erklären Sie sie.
- b) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung.
- c) Erläutern und erklären Sie den Kurvenverlauf.
- d) Ermitteln Sie aus dem Diagramm den Äquivalenzpunkt.
- e) Berechnen Sie die genaue Konzentration der Eisen(II)-sulfatlösung mit der Titergleichung.
- f) Erkundigen Sie sich in der Literatur oder im Internet nach möglichen Fehlerquellen.

**Hinweis:** In der Nähe des Äquivalenzpunktes kann es bis zu einer Minute dauern, bis der angezeigte Potentialwert konstant bleibt.

## Beobachtung

Man erhält z.B. folgende Messkurve:

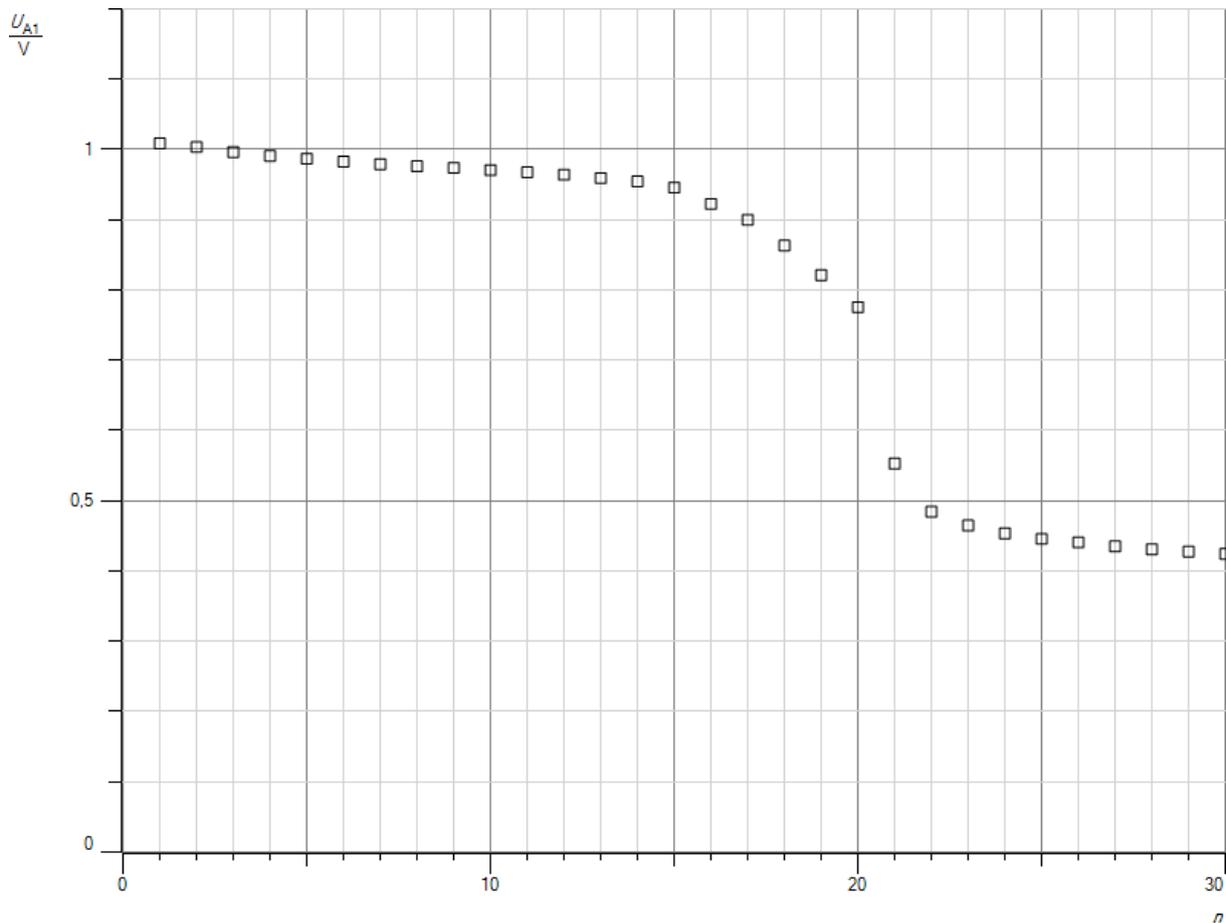
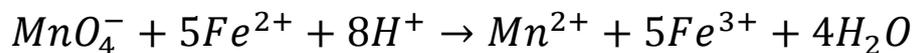


Abb.1: Redox titration von  $\text{FeSO}_4$  mit  $\text{KMnO}_4$

## Auswertung

- Während der Titration verfärbt sich die Lösung allmählich von violett nach rostbraun. Es fällt kein Braunstein aus. Kaliumpermanganat wird bis zur Stufe der farblosen  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen reduziert. Die rostbraune Farbe rührt von den gebildeten  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen her.
- Die Reaktionsgleichung lautet:



- Zu Beginn ist das Potential des Redoxpaares  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  hoch, da die Konzentration der Permanganationen hoch, die der Manganionen niedrig ist. Im Laufe der Titration werden Permanganationen zu Manganionen reduziert. Ihre Konzentration sinkt, die der Manganionen steigt. Durch beide Effekte nimmt das Potential ab. In der Nähe des Äquivalenzpunktes ändert sich die Permanganationenkonzentration schlagartig um mehrere Zehnerpotenzen, so dass das Potential sprunghaft steil abfällt. Das Potential des Redoxpaares  $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$ -Ionen steigt während der Titration, da die Konzentration an  $\text{Fe(III)}$ -Ionen in der Lösung zunimmt.
- Der Äquivalenzpunkt liegt bei

$$V = 20,5 \cdot 0,5\text{ml} = 10,25\text{ml}$$

Eisen(II)-Sulfatlösung.

- e) Damit erhält man für die Konzentration der Eisen(II)-Sulfatlösung nach der Titergleichung:

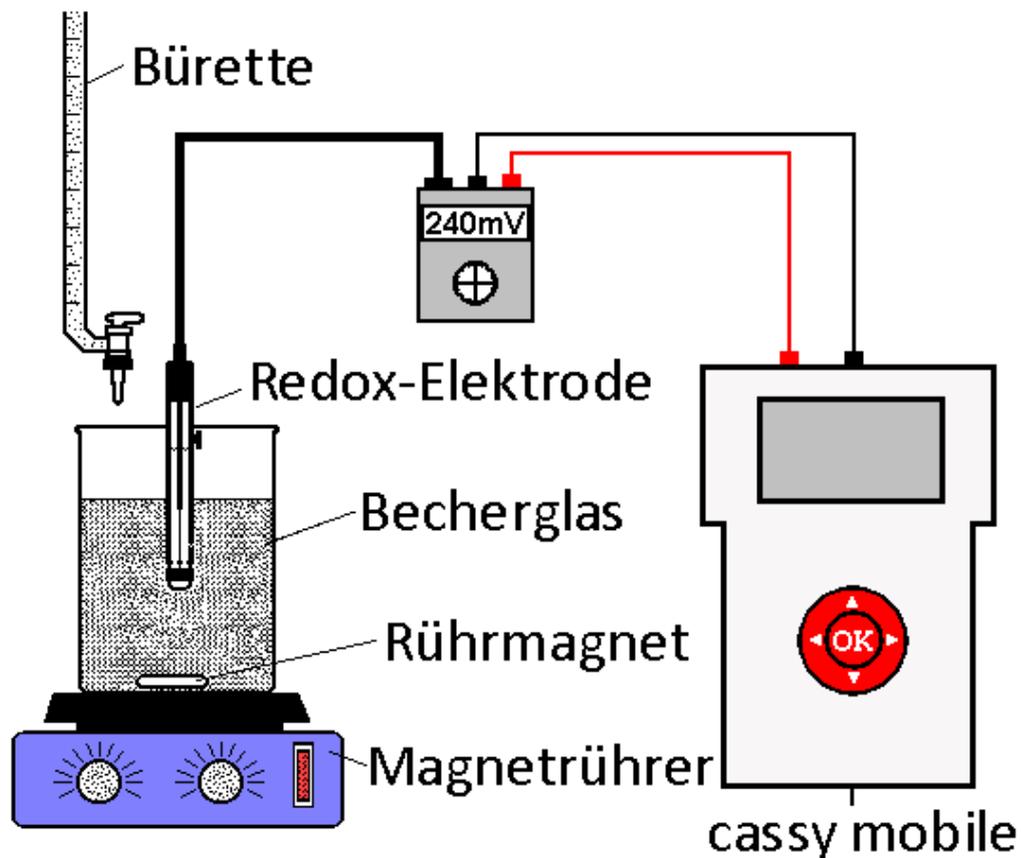
$$c = \frac{10\text{ml} * 0,1\text{mol/l} * 5}{10,25\text{ml} * 1} = 0,49\text{mol/l}.$$

- f) Die Konzentration der Eisen(II)-sulfatlösung lässt sich nur schwer exakt einstellen, da Eisen(II)-Sulfat als wasserfreies, weißes oder kristallwasserhaltiges, hellgrünes Salz vorliegen kann. Häufig sind beide auch vermischt.

Der im Wasser gelöste Sauerstoff kann Fe(II)-Ionen ebenfalls zu Fe(III)-Ionen oxidieren. Das sieht man, wenn man eine Eisen(II)sulfatlösung über Nacht stehen lässt. Es fällt rotbraunes Eisenoxid aus. Der ermittelte Verbrauch an Kaliumpermanganat fällt zu niedrig aus und damit die Konzentration an Fe(II)-Ionen. Deshalb sollte man bei Präzisionsmessungen das verwendete Wasser für die Lösungen vorher abkochen und die Lösungen frisch zubereiten.

Außerdem muss man bei exakten Bestimmungen vor der Titration die genaue Konzentration der Kaliumpermanganatlösung mit Oxalsäure ermitteln, da festes Kaliumpermanganat stets einen geringen Anteil an Braunstein enthält, den man nach längerem Stehen der Lösung über eine Glasfritte abfiltrieren muss.

### Versuch 3: Titration von Kaliumpermanganat mit Natriumsulfit



#### Durchführung

- 1) Bauen Sie den Versuch gemäß der Abb. auf.
- 2) Aktivieren Sie im Startmenü die Option Aufnahme: manuell. Wählen Sie im  $U_A$ -Menü die Optionen: Bereich: 0 V...3 V, Erfassung: gemittelte Werte (DC), Nullpunkt: links.
- 3) Füllen Sie die Bürette mit Natriumsulfitlösung ( $c \approx 0,2 \text{ mol/l}$ ).
- 4) Geben Sie ins Becherglas  $V = 10 \text{ ml}$  Kaliumpermanganatlösung ( $c = 0,1 \text{ mol/l}$ ) und  $V = 10 \text{ ml}$  Schwefelsäure ( $c$ , ätzend) ( $c = 0,05 \text{ mol/l}$ ). Füllen Sie mit Wasser auf  $V = 100 \text{ ml}$  auf.
- 5) Titrieren Sie in Schritten von  $0,5 \text{ ml}$ , rühren Sie jeweils um bis sich der angezeigte Wert nicht mehr ändert und speichern Sie den Messwert durch Drücken der OK-Taste.
- 6) Beenden Sie die Titration nach Zugabe von  $V = 15 \text{ ml}$  Natriumsulfitlösung.

#### Aufgaben

- a) Beschreiben Sie Ihre Beobachtungen während der Titration und erklären Sie sie.
- b) Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen.
- c) Erläutern und erklären Sie den Kurvenverlauf.
- d) Ermitteln Sie aus dem Diagramm den Äquivalenzpunkt.
- e) Berechnen Sie die genaue Konzentration der Natriumsulfitlösung mit der Titergleichung.
- f) Interpretieren Sie das Ergebnis. Beachten Sie, dass Sulfit in wässriger Lösung auch durch den Luftsauerstoff zu Sulfaten oxidiert werden. Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für diese Nebenreaktion. Diskutieren Sie mögliche Fehlerquellen.

**Hinweis:** In der Nähe des Äquivalenzpunktes kann es bis zu einer Minute dauern, bis der angezeigte Potentialwert konstant bleibt.

## Beobachtung

Man erhält z.B. folgende Messkurve:

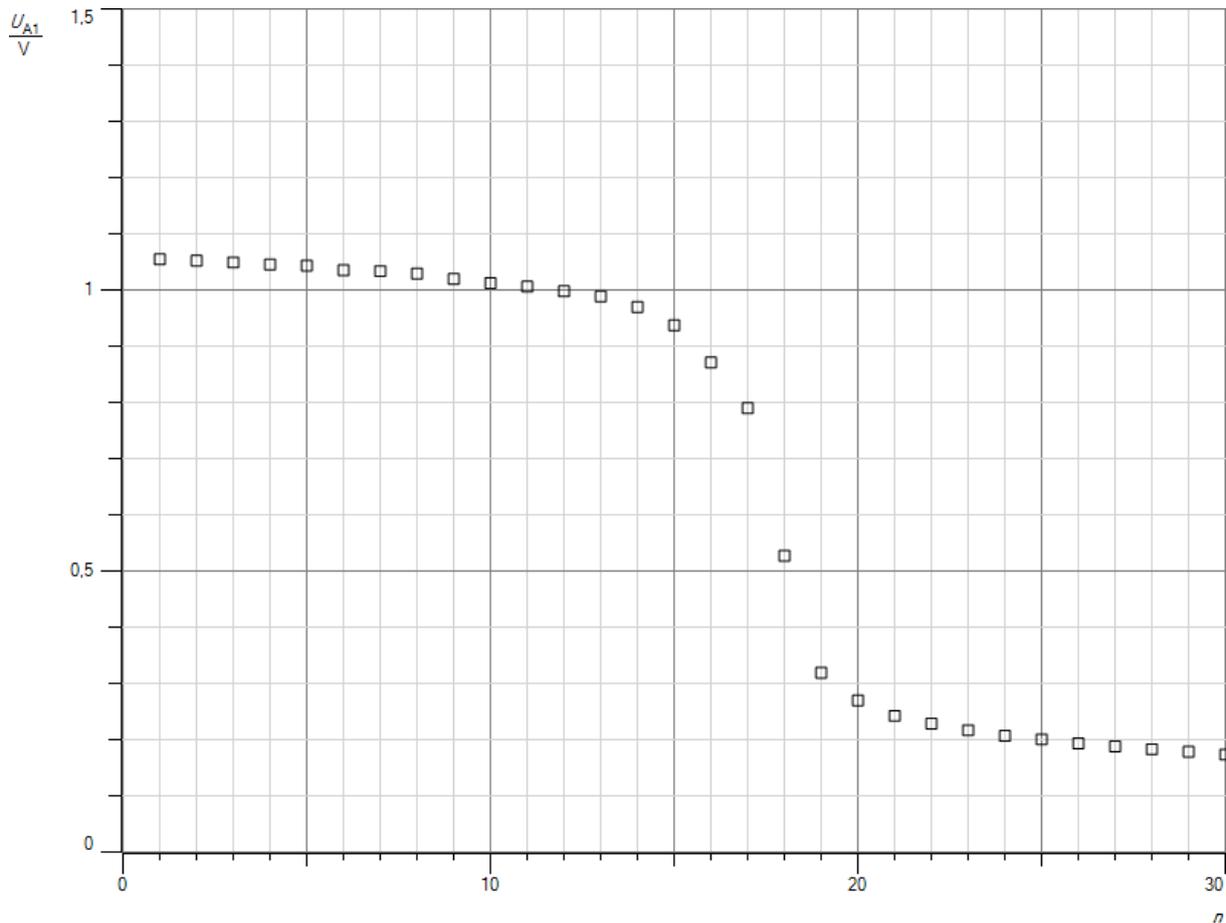
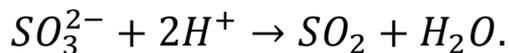
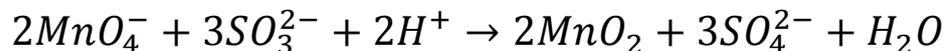


Abb.1: Redox Titration von  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  mit  $\text{KMnO}_4$

## Auswertung

- Während der Titration fällt Braunstein aus und es riecht nach Schwefeldioxid. Kaliumpermanganat wird nur bis zur Stufe des Braunsteins reduziert. Die Schwefelsäure setzt in einer Nebenreaktion Schwefeldioxid frei.
- Die Reaktionsgleichungen lauten:



- Zu Beginn ist das Potential des Redoxpaares Permanganat-Braunstein hoch, da die Permanganatkonzentration hoch ist. Im Laufe der Titration wird Permanganat zu Braunstein reduziert. Seine Konzentration sinkt und damit das Potential. In der Nähe des Äquivalenzpunktes ändert sie sich schlagartig um mehrere Zehnerpotenzen, so dass das Potential sprunghaft steil abfällt. Das Potential des Redoxpaares Sulfitionen/Sulfationen steigt während der Titration an, da die Konzentration an Sulfationen in der Lösung zunimmt.
- Der Äquivalenzpunkt liegt bei

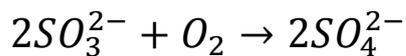
$$V = 18 * 0,5\text{ml} = 9\text{ml}$$

Natriumsulfitlösung.

- e) Damit erhält man für die Konzentration der Natriumsulfitlösung nach der Titergleichung:

$$c = \frac{10\text{ml} * 0,1\text{mol/l} * 3}{9\text{ml} * 2} = 0,167\text{mol/l}.$$

- f) Die ermittelte Konzentration an Sulfiten ist um ca. 16,7 % geringer als die der eingestellten Ausgangslösung. Ein Teil der Sulfiten entweicht als Schwefeldioxid aus der Lösung und wird durch die Titration nicht erfasst. Außerdem kommt das Sulfit beim Rühren in innigen Kontakt mit dem Luftsauerstoff, der es nach folgender Reaktionsgleichung

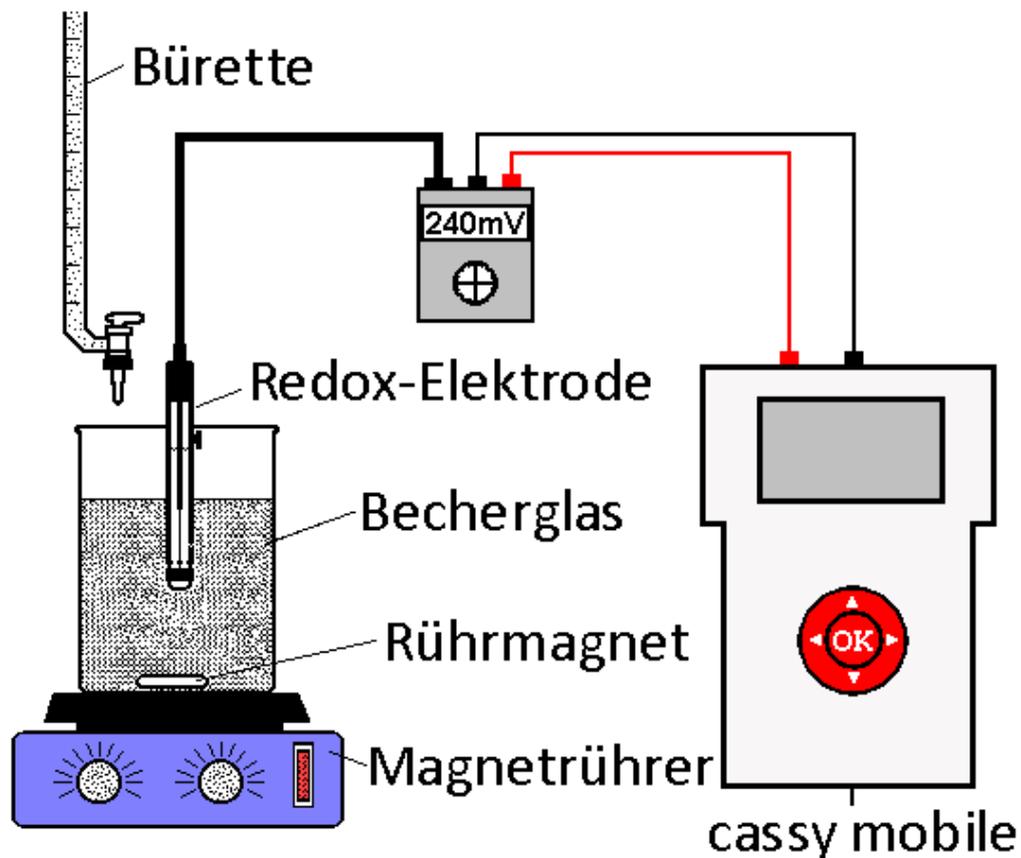


zu Sulfat oxidiert. Wegen der beiden Nebenreaktionen ist der ermittelte Verbrauch an Kaliumpermanganat geringer als der theoretische. Der Versuch eignet sich nur bedingt, die Konzentration an Sulfiten in einer Lösung unbekannter Konzentration zu ermitteln. Man erhält nur einen Näherungswert.

Die Konzentration der Natriumsulfitlösung lässt sich nur schwer exakt einstellen, da Natriumsulfit als wasserfreies oder kristallwasserhaltiges Salz vorliegen kann. Häufig sind beide auch vermischt und der genaue Wassergehalt ist damit unbekannt.

Außerdem muss man bei exakten Bestimmungen vor der Titration die genaue Konzentration der Kaliumpermanganatlösung mit Oxalsäure ermitteln, da festes Kaliumpermanganat stets einen geringen Anteil an Braunstein enthält, den man nach längerem Stehen der Lösung über eine Glasfritte abfiltrieren muss.

#### Versuch 4: Titration von Kaliumpermanganat mit Natriumiodid



#### Durchführung

- 1) Bauen Sie den Versuch gemäß der Abb. auf.
- 2) Aktivieren Sie im Startmenü die Option Aufnahme: manuell. Wählen Sie im  $U_A$ -Menü die Optionen: Bereich: 0 V...3 V, Erfassung: gemittelte Werte (DC), Nullpunkt: links.
- 3) Füllen Sie die Bürette mit Natriumiodidlösung ( $c \approx 0,1 \text{ mol/l}$ ).
- 4) Geben Sie ins Becherglas  $V = 20 \text{ ml}$  Kaliumpermanganatlösung ( $c = 0,1 \text{ mol/l}$ ),  $V = 10 \text{ ml}$  Schwefelsäure ( $c$ , ätzend) ( $c = 0,05 \text{ mol/l}$ ) und füllen Sie mit Wasser auf  $V = 100 \text{ ml}$  auf.
- 5) Titrieren Sie in Schritten von  $0,5 \text{ ml}$ , rühren Sie jeweils um bis sich der angezeigte Wert nicht mehr ändert und speichern Sie den Messwert durch Drücken der OK-Taste.
- 6) Beenden Sie die Titration nach Zugabe von  $V = 20 \text{ ml}$  Natriumiodidlösung.
- 7) Nachdem sich der Braunstein abgesetzt hat, fügen Sie  $V = 10 \text{ ml}$  Hexan hinzu.

#### Aufgaben

- a) Beschreiben Sie Ihre Beobachtungen während der Titration und erklären Sie sie.
- b) Erläutern und erklären Sie den Kurvenverlauf.
- c) Ermitteln Sie aus dem Diagramm den Äquivalenzpunkt.
- d) Berechnen Sie die Zahl der pro Iodidion abgegebenen Elektronen mit der Titergleichung.
- e) Beschreiben und erklären Sie die Beobachtungen nach der Zugabe des Hexans.
- f) Formulieren Sie die möglichen Reaktionsgleichungen.
- g) Diskutieren Sie, ob man den Endpunkt der Titration auch anhand der Entfärbung der Permanganationen erkennen könnte. Überlegen Sie sich mögliche Fehlerquellen.

**Hinweis:** In der Nähe des Äquivalenzpunktes kann es bis zu einer Minute dauern, bis der angezeigte Potentialwert konstant bleibt.

## Beobachtung

Man erhält z.B. folgende Messkurve:

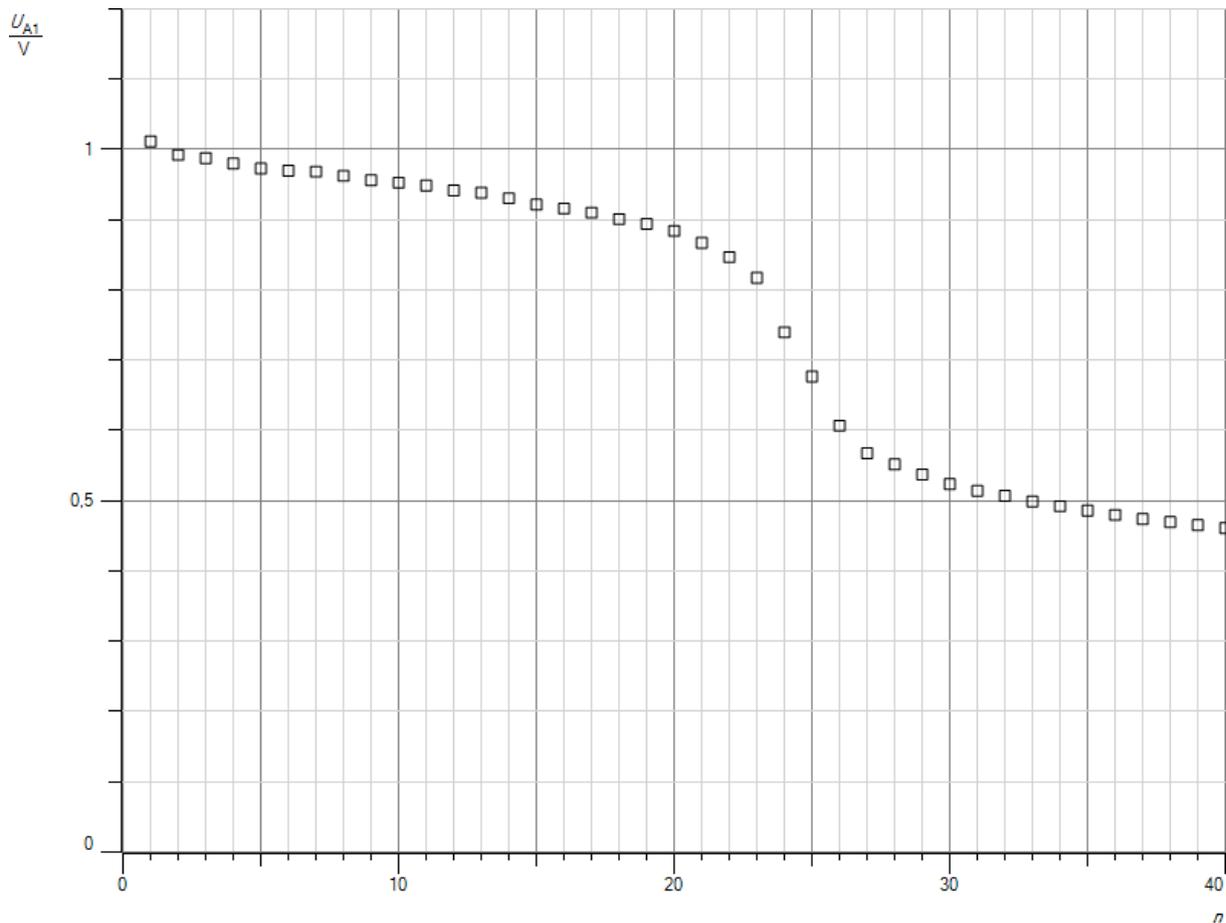


Abb.1: Redox titration von NaI mit  $\text{KMnO}_4$

## Auswertung

- Während der Titration fällt Braunstein aus. Kaliumpermanganat wird nur bis zur Stufe des Braunsteins reduziert.
- Zu Beginn ist das Potential des Redoxpaares Permanganat-Braunstein hoch, da die Permanganatkonzentration hoch ist. Im Laufe der Titration wird Permanganat zu Braunstein reduziert. Seine Konzentration sinkt und damit das Potential. In der Nähe des Äquivalenzpunktes ändert sie sich schlagartig um mehrere Zehnerpotenzen, so dass das Potential sprunghaft steil abfällt. Das Potential des Redoxpaares Iodidionen/Iodationen steigt während der Titration, da die Konzentration an Iodationen in der Lösung zunimmt.
- Der Äquivalenzpunkt liegt bei

$$V = 24 * 0,5\text{ml} = 12\text{ml}$$

Natriumiodidlösung.

- Damit erhält man für die pro Iodidion abgegebene Zahl an Elektronen nach der Titergleichung:

$$z = \frac{20\text{ml} * 0,1\text{mol/l} * 3}{12\text{ml} * 0,1\text{mol/l}} = 5.$$

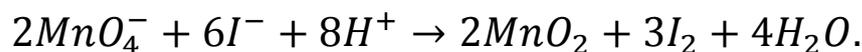
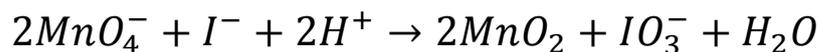
- e) Die Hexanphase färbt sich violett. Es ist bei der Reaktion auch elementares Iod entstanden.
- f) Damit laufen zwei Redoxreaktionen nebeneinander ab. Iodidionen werden einerseits zu elementarem Iod und andererseits zu Iodationen oxidiert. Im ersten Fall gibt jedes Iodatom ein Elektron, im zweiten Fall sechs Elektronen ab. Wenn  $x$  der Anteil an gebildeten Iodationen ist, so gilt aufgrund der Elektronenbilanz

$$x * 6 + (1 - x) * 1 = 5.$$

Löst man diese Gleichung nach  $x$  auf, so erhält man

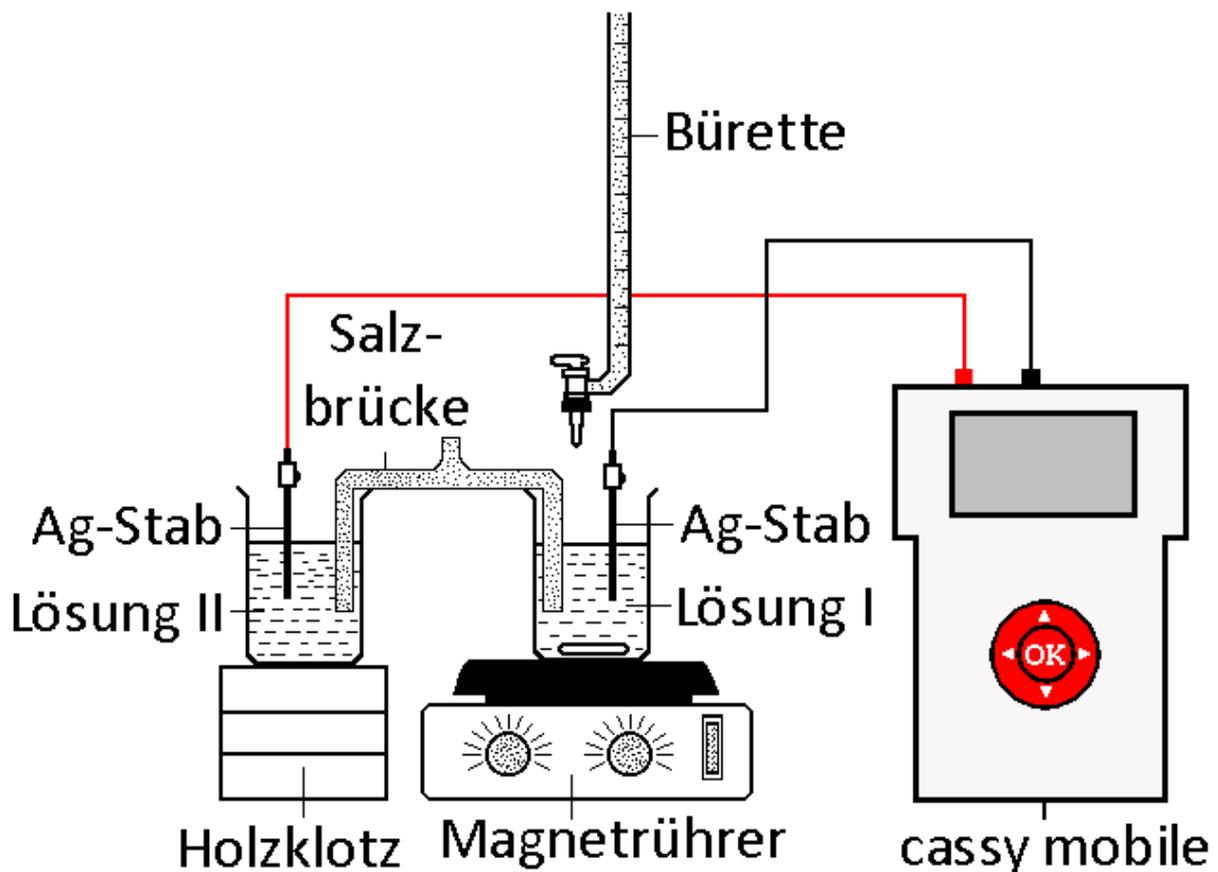
$$x = 0,8.$$

80% der Iodidionen wurden in Iodationen und 20% in elementares Iod überführt. Wiederholt man den Versuch mit anderen Konzentrationen, so stellt man fest, dass das Verhältnis von Iodationen zu elementarem Iod vor allem von der Konzentration der Säure abhängt. In einem Versuch wurden die Iodidionen sogar fast vollständig zu Iodationen oxidiert. Die Reaktionsgleichungen lauten:



- g) Die Erkennung des Endpunktes nur anhand der Farbänderung der Lösung ist problematisch, da durch das ständige Umrühren der gebildete Braunstein in der Lösung fein verteilt ist. Man kann die Entfärbung der Permanganationen nicht erkennen. Außerdem muss man bei exakten Bestimmungen vor der Titration die genaue Konzentration der Kaliumpermanganatlösung mit Oxalsäure ermitteln, da festes Kaliumpermanganat stets einen geringen Anteil an Braunstein enthält, den man nach längerem Stehen der Lösung über eine Glasfritte abfiltrieren muss.

## Versuch 5: Titration von Silbernitrat mit Kaliumrhodanid



### Durchführung

- 1) Bauen Sie den Versuch gemäß der Abb. auf.
- 2) Aktivieren Sie im Startmenü die Option Aufnahme: manuell. Wählen Sie im  $U_A$ -Menü die Optionen: Bereich: 0 V...1 V, Erfassung: gemittelte Werte (DC), Nullpunkt: links.
- 3) Beschicken Sie die Salzbrücke mit konzentrierter  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Lösung.
- 4) Füllen Sie die Bürette mit Kaliumrhodanidlösung ( $c \approx 0,1 \text{ mol/l}$ ).
- 5) Geben Sie in einen Messzylinder  $V = 10 \text{ ml}$  der  $\text{AgNO}_3$ -Lösung unbekannter Konzentration. Füllen Sie mit Wasser auf  $V = 100 \text{ ml}$  auf. Verteilen Sie die Lösung gleichmäßig auf beide Bechergläser.
- 6) Schalten Sie den Magnetrührer ein.
- 7) Titrieren Sie in Schritten von  $0,5 \text{ ml}$ , rühren Sie jeweils um bis sich der angezeigte Wert nicht mehr ändert und speichern Sie den Messwert durch Drücken der OK-Taste.
- 8) Beenden Sie die Titration nach Zugabe von  $V = 10 \text{ ml}$  Kaliumrhodanidlösung.

### Aufgaben

- a) Beschreiben Sie Ihre Beobachtungen während der Titration und erklären Sie sie.
- b) Erläutern und erklären Sie den Kurvenverlauf.
- c) Ermitteln Sie aus dem Diagramm am Äquivalenzpunkt das Volumen des Titors und die Spannung.
- d) Berechnen Sie die Konzentration der  $\text{Ag}^+$ -Ionen in beiden Bechergläsern.
- e) Berechnen Sie das Löslichkeitsprodukt von  $\text{AgSCN}$ .
- f) Vergleichen Sie Ihren Wert mit dem Literaturwert und überlegen Sie sich mögliche Fehlerquellen.

### Beobachtung:

Man erhält z.B. folgende Messkurve:

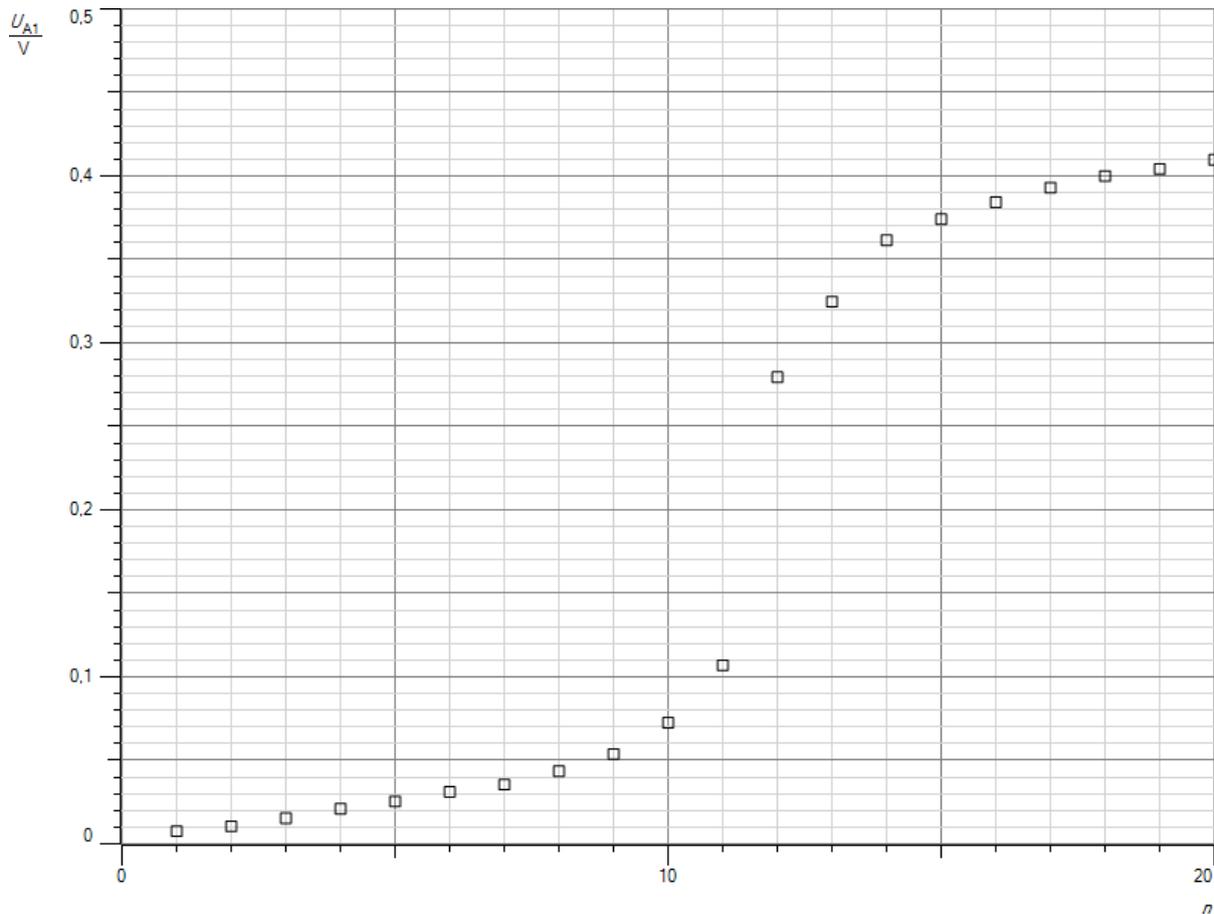


Abb.1: Potentiometrische Titration von  $\text{Ag}^+$ -Ionen mit  $\text{SCN}^-$ -Ionen

### Auswertung

- Während der Titration fällt in der titrierten Lösung ein weißer Niederschlag aus. Es bildet sich schwerlösliches  $\text{AgSCN}$ .
- Zu Beginn enthalten die beiden Bechergläser  $\text{Ag}^+$ -Ionen in gleicher Konzentration. Man misst zwischen beiden Halbzellen eine Spannung von  $U = 0 \text{ V}$ . Im Laufe der Titration werden in der titrierten Lösung immer mehr  $\text{Ag}^+$ -Ionen als  $\text{AgSCN}$  gefällt. Ihre Konzentration in der Lösung sinkt und damit das Potential der Halbzelle. Die Konzentration der  $\text{Ag}^+$ -Ionen in der Bezugslösung ändert sich dagegen nicht. Ihr Potential bleibt gleich. Somit entsteht zwischen beiden Halbzellen eine Spannung. In der Nähe des Äquivalenzpunkt sinkt die Konzentration der  $\text{Ag}^+$ -Ionen sprunghaft um mehrere Zehnerpotenzen ab. Daher steigt die Spannung stark an.
- Man benutzt die Auswertfunktion von Cassy und erhält:

$$V = 11,5 * 0,5 \text{ ml} = 5,75 \text{ ml}$$

$$U = 236 \text{ mV}.$$

- Mit der Titergleichung ergibt sich:

$$\begin{aligned}
 c(\text{Ag}^+) &= \frac{c(\text{SCN}^-) * V(\text{SCN}^-) * z(\text{SCN}^-)}{V(\text{Ag}^+) * z(\text{Ag}^+)} \\
 &= \frac{0,1\text{mol/l} * 5,75\text{ml} * 1}{50\text{ml} * 1} \\
 &= 0,0115\text{mol/l}.
 \end{aligned}$$

e) Die Nernstsche Gleichung lautet für das verwendete Galvanische Element:

$$U = E_1 - E_2 = 0,058V * \log \frac{c_1}{c_2}.$$

Darin ist  $E_1$  das Potential der Bezugshalbzelle,  $c_1$  die  $\text{Ag}^+$ -Konzentration in dieser Halbzelle.  $E_2$  und  $c_2$  sind die entsprechenden Werte für die Titrierzelle. Löst man diese Gleichung nach  $c_2$  auf, so folgt:

$$c_2 = c_1 * 10^{-\frac{U}{0,058V}}.$$

Setzt man die gemessenen Werte ein, so erhält man

$$c_2 = 0,0115\text{mol/l} * 10^{-\frac{0,236V}{0,058V}} = 9,8 * 10^{-7}\text{mol/l}.$$

Da am Äquivalenzpunkt die Konzentration der  $\text{SCN}^-$ -Ionen gleich der Konzentration der  $\text{Ag}^+$ -Ionen ist, ergibt sich für das Löslichkeitsprodukt:

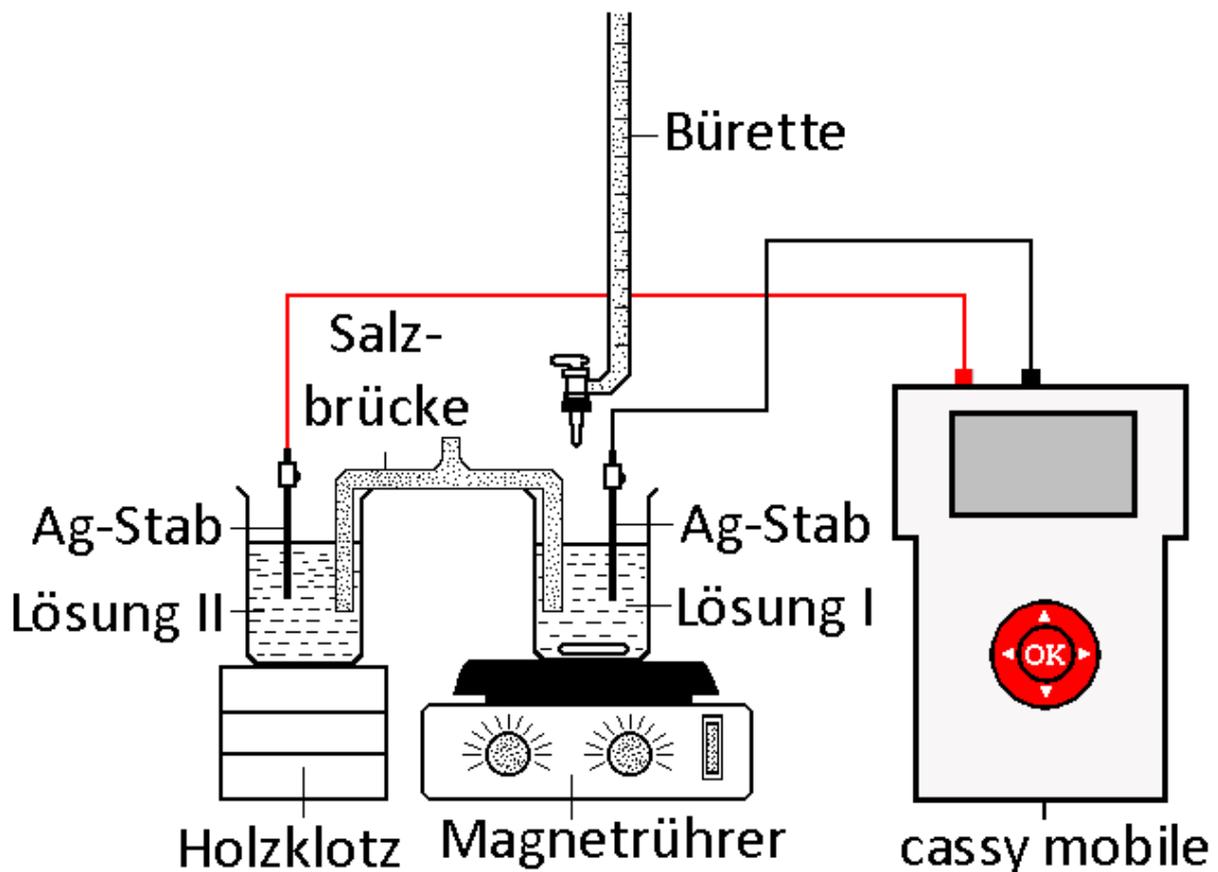
$$\begin{aligned}
 L &= c(\text{Ag}^+) * c(\text{SCN}^-) \\
 &= (9,8 * 10^{-7}\text{mol/l})^2 \\
 &= 9,6 * 10^{-13}\text{mol/l}.
 \end{aligned}$$

In der Literatur wird häufig der pL-Wert angegeben, der negative Logarithmus von L. Für ihn gilt:

$$p_L = -\log L = 12,01.$$

f) In der Literatur findet man für  $\text{AgSCN}$  einen Wert  $p_L = 12$ . Der gemessene Wert stimmt fast exakt mit dieser Angabe überein. Messfehler können vor allem beim Abmessen und Ablesen der Volumina in beiden Bechergläsern und in der Bürette auftreten.

## Versuch 6: Titration von Silbernitrat mit Natriumchlorid



### Durchführung

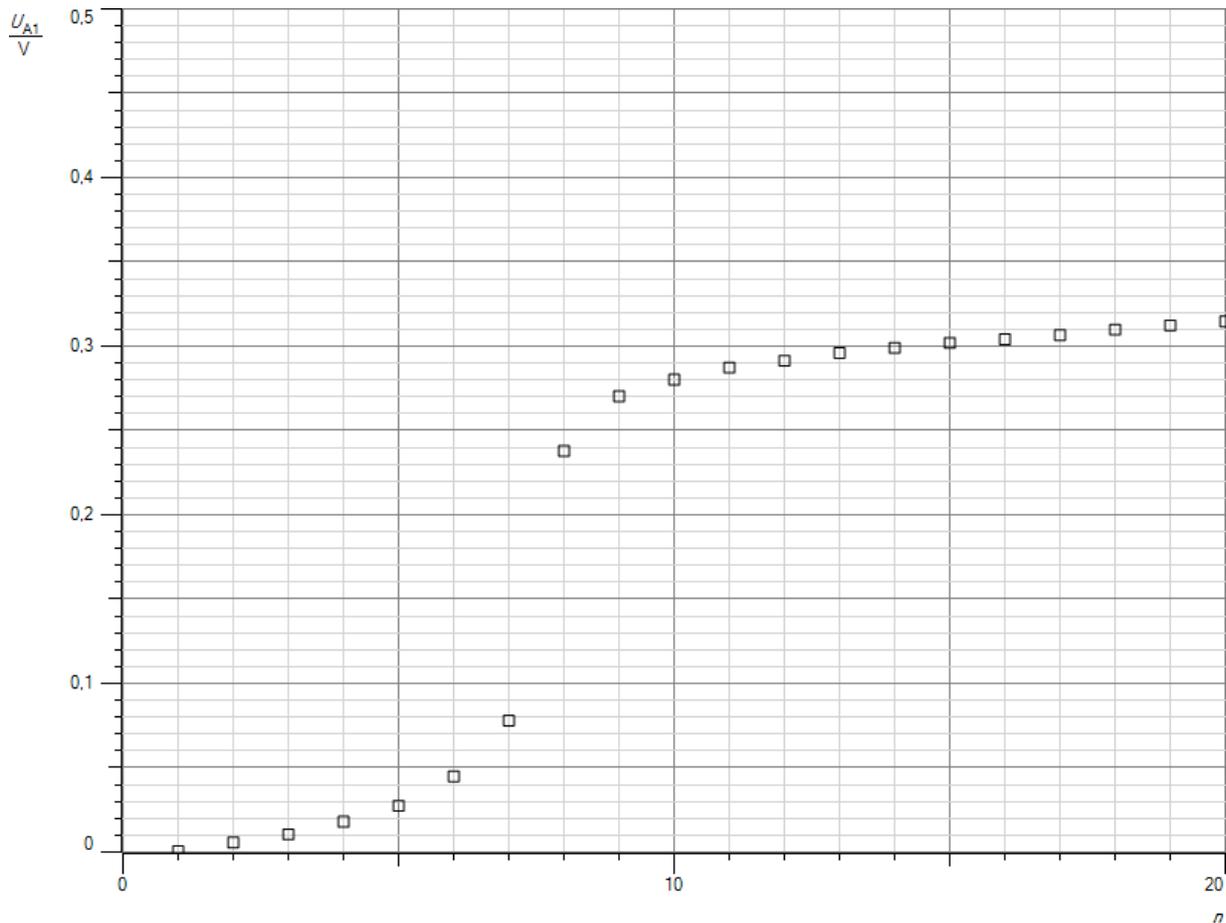
- 1) Bauen Sie den Versuch gemäß der Abb. auf.
- 2) Aktivieren Sie im Startmenü die Option Aufnahme: manuell. Wählen Sie im  $U_A$ -Menü die Optionen: Bereich: 0 V...1 V, Erfassung: gemittelte Werte (DC), Nullpunkt: links.
- 3) Beschicken Sie die Salzbrücke mit konzentrierter  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Lösung.
- 4) Füllen Sie die Bürette mit Natriumchloridlösung der Konzentration  $c = 0,1 \text{ mol/l}$ .
- 5) Geben Sie in einen Messzylinder  $V = 10 \text{ ml}$   $\text{AgNO}_3$ -Lösung unbekannter Konzentration. Füllen Sie mit Wasser auf  $V = 100 \text{ ml}$  auf. Verteilen Sie die Lösung gleichmäßig auf beide Bechergläser.
- 6) Schalten Sie den Magnetrührer ein.
- 7) Titrieren Sie in Schritten von  $0,5 \text{ ml}$ , rühren Sie jeweils um bis sich der angezeigte Wert nicht mehr ändert und speichern Sie den Messwert durch Drücken der OK-Taste.
- 8) Beenden Sie die Titration nach Zugabe von  $V = 10 \text{ ml}$  Natriumchloridlösung.

### Aufgaben

- a) Beschreiben Sie Ihre Beobachtungen während der Titration und erklären Sie sie.
- b) Erläutern und erklären Sie den Kurvenverlauf.
- c) Ermitteln Sie aus dem Diagramm am Äquivalenzpunkt das Volumen des Titors und die Spannung.
- d) Berechnen Sie die Konzentration der  $\text{Ag}^+$ -Ionen in beiden Bechergläser.
- e) Berechnen Sie das Löslichkeitsprodukt von  $\text{AgCl}$ .
- f) Vergleichen Sie Ihren Wert mit dem Literaturwert und überlegen Sie sich mögliche Fehlerquellen.

### Beobachtung:

Man erhält z.B. folgende Messkurve:



### Auswertung

- Während der Titration fällt in der titrierten Lösung ein weißer Niederschlag aus. Es bildet sich schwerlösliches AgCl.
- Zu Beginn enthalten die beiden Bechergläser  $\text{Ag}^+$ -Ionen in gleicher Konzentration. Man misst zwischen beiden Halbzellen eine Spannung von  $U = 0 \text{ V}$ . Im Laufe der Titration werden in der titrierten Lösung immer mehr  $\text{Ag}^+$ -Ionen als AgCl gefällt. Ihre Konzentration in der Lösung sinkt und damit das Potential der Halbzelle. Die Konzentration der  $\text{Ag}^+$ -Ionen in der Bezugslösung ändert sich dagegen nicht. Ihr Potential bleibt gleich. Somit entsteht zwischen beiden Halbzellen eine Spannung. In der Nähe des Äquivalenzpunkt sinkt die Konzentration der  $\text{Ag}^+$ -Ionen sprunghaft um mehrere Zehnerpotenzen ab. Daher steigt die Spannung stark an.
- Man benutzt die Auswertfunktion von Cassy und erhält:

$$V = 7,5 * 0,5 \text{ ml} = 3,75 \text{ ml}$$

$$U = 161 \text{ mV}.$$

- Mit der Titergleichung ergibt sich:

$$\begin{aligned}
 c(\text{Ag}^+) &= \frac{c(\text{Cl}^-) * V(\text{Cl}^-) * z(\text{Cl}^-)}{V(\text{Ag}^+) * z(\text{Ag}^+)} \\
 &= \frac{0,1\text{mol/l} * 3,75\text{ml} * 1}{50\text{ml} * 1} \\
 &= 0,0075\text{mol/l}.
 \end{aligned}$$

- e) Die Nernstsche Gleichung für das verwendete Galvanische Element aus zwei Silberhalbzellen lautet:

$$U = E_1 - E_2 = 0,058V * \log \frac{c_1}{c_2}.$$

Darin ist  $E_1$  das Potential der Bezugshalbzelle,  $c_1$  die  $\text{Ag}^+$ -Konzentration in dieser Halbzelle.  $E_2$  und  $c_2$  sind die entsprechenden Werte für die Titrierzelle. Löst man diese Gleichung nach  $c_2$  auf, so folgt:

$$c_2 = c_1 * 10^{-\frac{U}{0,058V}}.$$

Setzt man die gemessenen Werte ein, so erhält man

$$c_2 = 0,0075\text{mol/l} * 10^{-\frac{0,161V}{0,058V}} = 1,26 * 10^{-5}\text{mol/l}.$$

Da am Äquivalenzpunkt die Konzentration der  $\text{Cl}^-$ -Ionen gleich der Konzentration der  $\text{Ag}^+$ -Ionen ist, ergibt sich für das Löslichkeitsprodukt:

$$\begin{aligned}
 L &= c(\text{Ag}^+) * c(\text{Cl}^-) \\
 &= (1,26 * 10^{-5}\text{mol/l})^2 \\
 &= 1,58 * 10^{-10}\text{mol/l}.
 \end{aligned}$$

In der Literatur wird häufig der  $p_L$ -Wert angegeben, der negative Logarithmus von  $L$ . Für ihn gilt:

$$p_L = -\log L = 9,8.$$

- f) In der Literatur findet man für  $\text{AgCl}$  Werte zwischen 9,8 und 10. Der gemessene Wert liegt in diesem Bereich. Messfehler können vor allem beim Abmessen und Ablesen der Volumina in beiden Bechergläsern und in der Bürette auftreten.

## 6. Literatur

- 1) H. R. Christen: Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie, Sauerländer-Salle-Verlag, Frankfurt am Main 1973
- 2) Hrsgb.: W. Schröter, Taschenbuch der Chemie, Harri Deutsch-Verlag, Frankfurt/Main 1986
- 3) Holleman-Wiberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie, 71.-80. Auflage, de Gruyter-Verlag, Berlin 1971
- 4) Hrsgb.: F. Bader, Formeln und Tabellen zur Schulphysik, Aulis-Verlag, Köln 1967
- 5) Elemente Chemie, Band 2, Klett-Verlag, Stuttgart 2010