

## 2. Kurstag: Aktivität – Schwache Säuren und Basen – Pufferlösungen

### Lernziele

Untersuchung des Einflusses von Aktivitätsänderungen auf die Gleichgewichtskonstante  $K_c$ , Untersuchung der Pufferwirkung von Säure-Base-Gemischen, Berechnung und Herstellung von Pufferlösungen, experimentelle Bestimmung von Säurekonstanten schwacher Säuren.

### Grundlagenwissen

Massenwirkungsgesetz, Aktivitäten, Aktivitätskoeffizienten, Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die Titration schwacher Säuren und Basen, Diskussion der Titrationskurven, Puffersysteme, Puffergleichung, Pufferbereich, Pufferkapazität, physiologische Puffersysteme.

### Benutzte Lösungsmittel und Chemikalien mit Gefahrenhinweisen und Sicherheitsratschlägen:

	H-Sätze	P-Sätze
Natronlauge 1 molar (ca. 4 % NaOH in H <sub>2</sub> O)	314	280/305 + 351 + 338/310
Natronlauge 0,1 molar (ca. 0,4 % NaOH)	314	280/305 + 351 + 338/310
Ammoniak-Lösung 2 molar (ca. 3,5 % NH <sub>3</sub> in H <sub>2</sub> O)	319/315	280/302 + 352/305 + 351 + 338
Natriumacetatlösung, 2 molar	319	305 + 351 + 338
Natriumacetat (Trihydrat), fest	–	–
Salzsäure, 2 molar (7,1 % HCl in H <sub>2</sub> O)	315/319	280/305 + 351 + 338/302 + 352
Salzsäure 0,1 molar (ca. 0,4 % HCl in H <sub>2</sub> O)	–	–
Essigsäure ca. 2 molar (ca. 12 % CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H in H <sub>2</sub> O)	319/315	280/302 + 352/305 + 351 + 338/ 301 + 330 + 331

	H-Sätze	P-Sätze
Magnesiumsulfat, $\text{MgSO}_4$ , fest	–	–
Eisen(III)thiocyanat 0,005 molar (0,11 % $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ in $\text{H}_2\text{O}$ )	–	–
Methylorange (0,1 % in $\text{H}_2\text{O}$ )	226	–
Phenolphthalein (0,1 % in 60 % Ethanol/ $\text{H}_2\text{O}$ )	226	–
Thymolphthalein (0,1 % in Ethanol)	225	210/243/280

### Zusätzlich benötigte Geräte

50 ml Bürette mit Stativ und Stativklammern, 500 ml Enghalsflasche mit ca. 0,1 molarer NaOH vom 1. Kurstag, Rundfilter als Titrierunterlage, Waagen, pH-Meter mit Einstabmessketten (Glaselektroden, frisch geeicht), Pufferlösungen zum Nach-eichen der Glaselektroden, Abfallgefäße für  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ -Lösungen.

### Entsorgung

Die  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ -Abfälle sind in einem speziell aufgestellten Gefäß zu sammeln. Sie werden später oxidativ zerstört.

Die weiteren an diesem Kurstag verwandten Lösungen können in den nach den Versuchsbeschreibungen anfallenden Mengen dem Abwasser beigegeben werden.

## Aufgaben

### 6. Aufgabe

- In einer Lösung von Eisenthiocyanat werden durch Zugabe von festem Magnesiumsulfat die Ionenaktivitäten verändert.

Einige ml 0,005 molarer wässriger  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ -Lösung werden im Reagenzglas mit 1 bis 2 Spatelspitzen festem Magnesiumsulfat,  $\text{MgSO}_4$ , versetzt. Was ist zu beobachten, wie ist der Vorgang zu erklären?

### 7. Aufgabe

- Analog zur 1. Aufgabe (1. Kurstag) wird der Titer der hergestellten ca. 0,1 molarer NaOH mit Phenolphthalein als Indikator durch die Titration genau 0,1 HCl frisch bestimmt.

Die am 1. Kurstag hergestellte 0,1 molare NaOH wird zweimal mit je 10 ml einer ausgegebenen 0,1 molaren HCl gegen Phenolphthalein (jeweils genau 3 Tropfen zur Lösung hinzufügen) als Indikator titriert und der Titer berechnet. Wie aus der am 1. Kurstag abgeleiteten Titrationskurve einer starken Säure ersichtlich ist (Kapitel 1 „1. Kurstag: Maßanalyse – Säuren und Basen“, Abb. 3), sollte das mit Phenolphthalein erhaltene Ergebnis nur wenig von dem gegen Methylorange bestimmten Titer abweichen. Stärkere Abweichungen sind auf einen Gehalt an Natriumcarbonat zurückzuführen. In jedem Fall ist bei den weiteren Aufgaben der frisch ermittelte Titer zu benutzen.

## 8. Aufgabe

- Eine vom Assistenten auszugebende Probe verdünnter Essigsäure wird mit der frisch eingestellten 0,1 molaren NaOH maßanalytisch bestimmt. Die ermittelte Menge an Essigsäure wird in mg angegeben.

In einem 250 ml Erlenmeyer-Weithalskolben erhält man eine Probe verdünnter Essigsäure, in der die Menge an Essigsäure durch Titration mit der 0,1 molaren NaOH nach Zusatz von 3 Tropfen Phenolphthalein-Lösung zu bestimmen ist. Man titriert, bis die Lösung gerade schwach rosa ist. Zum besseren Erkennen der Färbung ist eine weiße Unterlage unter den Titrationskolben zu legen. Die Farbe soll etwa 30 s sichtbar bleiben. Da die Lösung am Äquivalenzpunkt der Titration jedoch alkalisch ist, nimmt sie aus der Luft  $\text{CO}_2$  auf, was zur erneuten Absenkung des pH-Wertes der Lösung führt. Es ist deshalb falsch, erneut NaOH zuzugeben, wenn die Rotfärbung nach etwa 30 s verschwindet.

**Berechnungsbeispiel:** Verbrauch: 15,30 ml ca. 0,1 molare NaOH ( $f = 0,9524$ )  
 $15,30 \text{ ml} \cdot 0,9524 \cdot 0,1 \text{ mmol/ml} = 1,457 \text{ mmol H}^+ = 1,457 \text{ mmol CH}_3\text{CO}_2\text{H}$   
 $M(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}) = 60,0 \text{ g/mol}$ ;  
 $1,457 \text{ mmol CH}_3\text{CO}_2\text{H} = 1,457 \text{ mmol} \cdot 60 \text{ mg/mmol} = 87,4 \text{ mg CH}_3\text{CO}_2\text{H}.$

## 9. Aufgabe

- Die Wirkungsweise zweier Puffersysteme wird durch qualitative Versuche geprüft. Die Ergebnisse sind im Protokoll zu erläutern.

Man gibt in ein Reagenzglas 11 ml Wasser und 2 Tropfen Methylorange-Lösung. In ein zweites Reagenzglas gibt man 10 ml 2 molare Natriumacetat-Lösung und 1 ml 2 molare Essigsäure. Versetzt man auch diese Lösung mit 3 Tropfen der Methylorange-Lösung, wird sie die gleiche Farbe zeigen wie in reinem Wasser.

Bringt man nun in beide Reagenzgläser tropfenweise 2 molare HCl, so schlägt die Farbe in dem Reagenzglas, das nur  $\text{H}_2\text{O}$  enthielt, **sofort** nach rot um, während bei der Essigsäu-

re/Acetat-Mischung der Farbumschlag zunächst ausbleibt und erst nach Zugabe einer weit größeren Menge HCl eintritt.

In analoger Weise vergleicht man in Reagenzgläsern das Verhalten von 11 ml Wasser mit 2 Tropfen Thymolphthalein-Lösung (Umschlagsbereich pH 9,4–10,6, von farblos nach blau) mit einer Lösung, die aus 1 ml 2 molarer Ammoniaklösung und 10 ml 2 molarer Ammoniumchloridlösung und 2 Tropfen Thymolphthaleinlösung besteht, wenn tropfenweise 2 molare NaOH zugefügt wird. Wie sind die Versuchsergebnisse zu interpretieren?

## 10. Aufgabe

- Die Zusammensetzung eines Essigsäure-Acetat-Puffers wird für einen vorgegebenen pH-Wert berechnet. Nach dieser Berechnung wird die Puffer-Lösung hergestellt.

Jede Arbeitsgruppe erhält die Aufgabe einen Essigsäure-Natriumacetat-Puffer mit einem bestimmten pH-Wert herzustellen. Für Lösungen mit  $\text{pH} > 5$  wird dabei von 10 ml 1 molarer Essigsäure, für solche mit  $\text{pH} < 5$  von 25 ml 1 molarer Essigsäure ausgegangen. Die erforderliche Menge an Essigsäure wird mit einer 10 ml bzw. 25 ml Vollpipette in einen sauberen 50 ml Messzylinder pipettiert.

Die Berechnung erfolgt mit Hilfe der **Puffergleichung** (nach *Henderson und Hasselbalch*):

$$\text{pH} = \text{pK}_s + \log \frac{c(\text{CH}_3\text{CO}_2^-)}{c(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H})}$$

Da sich sowohl Essigsäure als auch die konjugierte Base Acetat im selben Flüssigkeitsvolumen befinden, kann der Quotient der Stoffmengenkonzentrationen durch den Quotienten der Stoffmengen von Base und konjugierter Säure ersetzt werden:

$$\text{pH} = \text{pK}_s + \log \frac{\text{mol CH}_3\text{CO}_2^-}{\text{mol CH}_3\text{CO}_2\text{H}}$$

Das zur Herstellung der Pufferlösung benötigte Natriumacetat (Base) wird als festes Trihydrat auf einer Waage möglichst genau abgewogen und in den Messzylinder mit der abgemessenen Menge Essigsäure gegeben. Dazu wird erst die Hauptmenge ggf. mit Hilfe eines Trichters aus dem Wägegefäß in den Messzylinder überführt und anschließend der am Wägegefäß, Spatel und Trichter anhaftende Rest mit wenig  $\text{H}_2\text{O}$  aus der Spritzflasche in den Messzylinder gespült. Nach dem vollständigen Auflösen des Salzes wird der Inhalt des Gefäßes mit  $\text{H}_2\text{O}$  auf 50 ml aufgefüllt und dabei mit einem sauberen Glasstab gut durchmischt. In der hergestellten Pufferlösung wird der pH-Wert mit Hilfe einer pH-Einstabmesskette („Glaselektrode“, Messinstrument: „pH-Meter“) gemessen. Messprinzip

und Wirkungsweise der Glaselektrode werden im Zusammenhang mit Redox-Reaktionen im 5. Kurstag behandelt.

**Rechenbeispiel:** Aufgabe: pH-Wert der Pufferlösung: pH = 4,90;

System:  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ ;  $\text{p}K_s = 4,75$

Menge der Pufferlösung: 50 ml; Gehalt an Säure: 25 mmol Säure

$$4,90 = 4,75 + \log \frac{X \text{ mmol } \text{CH}_3\text{CO}_2^-}{25 \text{ mmol } \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}};$$

$$0,15 = \log \frac{X \text{ mmol } \text{CH}_3\text{CO}_2^-}{25 \text{ mmol } \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}}$$

$$1,4125 = \frac{X \text{ mmol } \text{CH}_3\text{CO}_2^-}{25 \text{ mmol } \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}}; X = 35,31 \text{ mmol } \text{CH}_3\text{CO}_2^-$$

Molare Masse von  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na} \cdot 3 \text{ H}_2\text{O} = 136,1 \text{ g/mol}$ ;

$$136,1 \text{ g/mol} \cdot 35,31 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 4,805 \text{ g } \text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na} \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$$

## 11. Aufgabe

Die Pufferkapazität gegen Basen der hergestellten Pufferlösung sowie einer 1:10-Verdünnung der Pufferlösung wird jeweils geprüft.

10 ml der hergestellten Pufferlösung werden mit einer sauberen und trockenen Vollpipette in einen 100 ml Messkolben gegeben. Anschließend wird auf 100 ml Volumen mit  $\text{H}_2\text{O}$  aufgefüllt.

- Ist die Vollpipette nicht trocken, muss sie vor der Abmessung der 10 ml mehrmals mit kleinen Portionen des Puffers gespült werden. Die Spüllösung ist zu verwerfen. Dafür dürfen jedoch höchstens 5 ml der ursprünglichen Pufferlösung benutzt werden! Bei diesem Versuch soll auch geübt werden, mit einer begrenzten Lösungsmenge (Probe) auszukommen. Gelingt dieses nicht, ist die Herstellung der Pufferlösung zu wiederholen.

Jeweils 25 ml der hergestellten Pufferlösung und des verdünnten Puffers werden mit der 25 ml Vollpipette in zwei 100 ml Bechergläser pipettiert. Zwischen den Pipettievorgängen ist die Pipette mit  $\text{H}_2\text{O}$  zu reinigen und einer geringen Menge der abzumessenden Lösung zu spülen (siehe oben). Anschließend werden aus der Bürette zu beiden Lösungen in den Bechergläsern (10/f) ml (f = Titer der NaOH-Lösung) ca. 0,1 molare NaOH zugefügt (=1 mmol  $\text{HO}^-$ ). Nach dem Durchmischen werden die pH-Werte der Lösungen mit dem

pH-Meter bestimmt. Dazu kann es wegen der notwendigen Eintauchtiefe der Glaselektrode erforderlich sein, die Lösungen in den mit  $\text{H}_2\text{O}$  gereinigten 50 ml Messzylinder umzufüllen. Vergleichen Sie die gefundenen pH-Werte mit den theoretisch errechneten pH-Werten und berechnen Sie die Pufferkapazität  $\beta$  der beiden Pufferlösungen gegen Basen!

Die Pufferkapazität  $\beta$  einer Pufferlösung ist die molare Menge einer starken Säure oder Base, die in 1 L dieser Lösung eine pH-Wert-Änderung um eine Einheit hervorruft:

$$\beta = \frac{1 \text{ mmol (HO}^-) / 25 \text{ ml (Pufferlösung)}}{\Delta \text{pH}}$$

## 12. Aufgabe

- Aus jeweils 2 molaren Lösungen von Ammoniak und Salzsäure wird eine äquimolare  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ -Lösung hergestellt. Aus ihrem pH-Wert wird die Dissoziationskonstante des  $\text{NH}_4^+$ -Ions ermittelt.

Von der ausstehenden 2 molaren  $\text{NH}_3$ -Lösung pipettiert man 10 ml in einen 50 ml Messzylinder und gibt 2 Tropfen der Methylorange-Lösung hinzu. Mit der Tropfpipette wird langsam bis zum Äquivalenzpunkt 2 molare HCl hinzugefügt (Farbumschlag des Indikators nach rot). Bei dieser groben Arbeitsmethode ohne Einsatz einer Bürette muss besonders darauf geachtet werden, dass nicht „übertitriert“ wird. Anschließend füllt man mit dest. Wasser auf 50 ml auf, durchmischt und gießt die Lösung in ein trockenes Gefäß. Danach werden 10 ml der gleichen 2 molaren  $\text{NH}_3$ -Lösung auf 50 ml verdünnt.

Man verfügt nun über eine  $\text{NH}_3$ - und eine  $\text{NH}_4^+$ -Lösung gleicher Konzentration.

Durch Vermischen gleicher Volumina beider Lösungen wird eine Lösung erhalten, deren pH-Wert zahlenmäßig dem  $\text{pK}_\text{S}$ -Wert der Säure  $\text{NH}_4^+$  entspricht. Dieser wird mit dem pH-Meter gemessen.

---

## Erläuterungen

### 1. Aktivität und Aktivitätskoeffizient

Die Modellvorstellungen, die dem Massenwirkungsgesetz zugrunde liegen, fordern, dass die in einer Reaktionslösung vorhandenen Teilchen eine ungerichtete, unbeeinflusste, rein zufällige Bewegung ausführen. Sie entsprechen hierin den Rahmenbedingungen, die für ein „ideales Gas“ in der kinetischen Gastheorie gesetzt werden. Analog dazu spricht man von einer „idealen Lösung“. „Reale Lösungen“ weichen jedoch von diesem Modell umso stärker ab, je konzentrierter sie sind. Vor allem elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den gelösten Teilchen (z. B. Kationen und Anionen) führen dazu, dass die im Sinne des Modells wirksame Teilchendichte, die **Aktivität**, nicht mehr mit der **Stoffmengenkonzentration** (mol/l) identisch sondern nur noch proportional zu ihr ist.

$$a(A) = f_A \cdot c(A)$$

Die Aktivität ist also ein Maß für die thermodynamisch wirksame Konzentration und die eigentliche Größe, die in thermodynamische Gleichungen wie dem Massenwirkungsgesetz und auch der Nernstschen Gleichung (siehe 5. Kurstag) einzusetzen ist.

Die Proportionalitätsfaktoren  $f_A, f_B, f_C, \dots$  werden als **Aktivitätskoeffizienten** bezeichnet. Die Größe der Aktivitätskoeffizienten  $f$  ist für jede Teilchenart unterschiedlich und weiterhin vom Lösungsmittel und den Konzentrationen und Ladungen **aller** in der Lösung vorhandenen Teilchen abhängig. Dieses ist verständlich, wenn bedacht wird, dass Ionen durch elektrostatische Wechselwirkungen mit mehr oder weniger dichten „Wolken“ entgegengesetzt geladener Ionen umgeben, die die „(Re)aktivität“ der so eingehüllten Teilchen behindern. In extrem verdünnten Lösungen nähern sich die Aktivitätskoeffizienten dem Wert 1:

$$\lim_{c \rightarrow 0} f = 1$$

Unter Berücksichtigung der Aktivitäten muss das Massenwirkungsgesetz für die Reaktion  $a A + b B \rightleftharpoons x X + y Y$  exakt lauten:

$$K_a = \frac{f_X^x \cdot c(X)^x \cdot f_Y^y \cdot c(Y)^y}{f_A^a \cdot c(A)^a \cdot f_B^b \cdot c(B)^b} \quad \text{bzw.} \quad K_a = \frac{c(X)^x \cdot c(Y)^y \cdot f_X^x \cdot f_Y^y}{c(A)^a \cdot c(B)^b \cdot f_A^a \cdot f_B^b}$$

$$K_a = K_c \cdot \frac{f_X^x \cdot f_Y^y}{f_A^a \cdot f_B^b}$$

Während die Aktivitätskoeffizienten von Nichtelektrolyten wie z. B. Glucose auch in realen Lösungen nahezu 1 sind, weichen die Aktivitätskoeffizienten für Ionen bereits in verdünnten Lösungen stark von 1 ab. Entsprechend zeigt in diesen Lösungen die „Gleichgewichtskonstante“  $K_c$  eine starke Konzentrationsabhängigkeit.

Für die Dissoziationsreaktion von Eisenthiocyanat (Gl. 1), das sich molekular in Wasser löst, ist die Massenwirkungsgleichung wie folgt zu formulieren:



$$K_a = \frac{f_{\text{Fe}^{3+}} \cdot c(\text{Fe}^{3+}) \cdot (f_{\text{SCN}^-})^3 \cdot c(\text{SCN}^-)^3}{1 \cdot c(\text{Fe(SCN)}_3)}$$

wobei der Aktivitätskoeffizient für das nicht-ionisch gelöste  $\text{Fe(SCN)}_3$  näherungsweise gleich 1 gesetzt wird. Werden die Aktivitätskoeffizienten  $f_{\text{Fe}^{3+}}$  und  $f_{\text{SCN}^-}$  dadurch erniedrigt, dass ein Salz, das an der Dissoziationsreaktion nicht beteiligt ist (hier:  $\text{MgSO}_4$ ), zusätzlich

gelöst wird, müssen die molaren Konzentrationen  $c(\text{Fe}^{3+})$  und  $c(\text{SCN}^-)$  zunehmen, damit  $K_a$  konstant bleibt. Also verschiebt sich das Dissoziationsgleichgewicht zugunsten dieser Ionen. Das wird optisch durch die Abnahme der Farbintensität der  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ -Lösung angezeigt, da  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$  tiefrot, die Ionen  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{SCN}^-$  dagegen praktisch farblos sind.

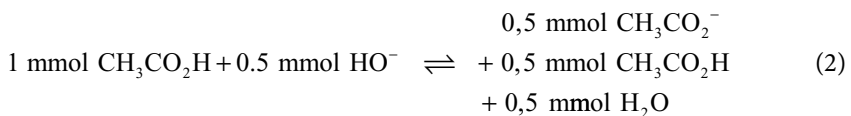
**Zur Vereinfachung der exemplarischen Rechnungen werden nachfolgend jedoch – wie auch schon am 1. Kurstag – die molaren Konzentrationen in thermodynamische Gleichungen wie das Massenwirkungsgesetz eingesetzt.**

Dieses kann bei Vergleichen zwischen experimentell ermittelten und berechneten Werten zu Unterschieden führen, die nicht experimentellen Fehlern, sondern der Unzulänglichkeit des Modells „ideale Lösung“ anzulasten sind.

## 2. Schwache Säuren und Basen

**2.1 pH-Wert in Lösungen, die äquimolare Mengen an Säure und konjugierter Base enthalten.** Die Titrationskurve der Essigsäure mit Natronlauge (Kapitel 1 „1. Kurstag Maßanalyse – Säuren und Basen“, Abb. 4) weist zwei Wendepunkte auf. Der Wendepunkt (1) ist dort zu finden, wo die vorgelegte Menge  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  gerade mit der Hälfte der äquivalenten Menge an  $\text{HO}^-$  – Ionen reagiert hat.

Der Gehalt an Säure und konjugierter Base in der Titrationslösung an diesem Punkt (1) lässt sich aus der folgenden Gleichung ermitteln:



Es ist zu ersehen, dass bei (1) die Stoffmenge (und damit auch die Konzentration) an Säure und konjugierter Base in der Lösung gleich groß sind.

Wird das Massenwirkungsgesetz für die Protolyse der Essigsäure

$$K_s = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{CH}_3\text{CO}_2^-)}{c(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H})}$$

in die logarithmische Form überführt, erhält man die **Puffergleichung nach Henderson und Hasselbalch**:

$$\text{pH} = \text{p}K_s + \log \frac{c(\text{CH}_3\text{CO}_2^-)}{c(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H})}; \quad \text{allgemein: } \text{pH} = \text{p}K_s + \log \frac{\text{mol Base}}{\text{mol Säure}}$$

Mit Hilfe dieser Gleichung können pH-Werte in Gemischen von Säuren mit ihren konjugierten Basen leicht aus dem molaren Mischungsverhältnis berechnet werden (siehe



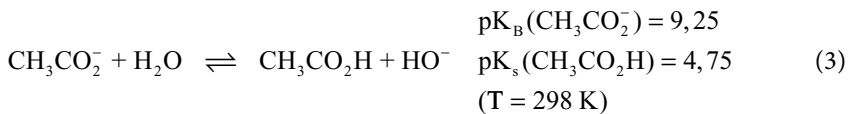
10. Aufgabe). Umgekehrt kann bei vorgegebenem pH-Wert das Konzentrationsverhältnis Base:Säure errechnet werden.

Am ersten Wendepunkt der Titrationskurve ist  $c(\text{CH}_3\text{CO}_2^-)/c(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}) = 1$ . Wird dieser Wert in die obige Gleichung eingesetzt, erkennt man, dass der pH-Wert am Punkt (1) zahlenmäßig dem  $\text{pK}_\text{s}$ -Wert der Säure des titrierten Säure-Base-Systems entspricht.

$$\text{pH} = \text{pK}_\text{s}, \text{ wenn } c(\text{CH}_3\text{CO}_2^-) / c(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}) = 1$$

In der 12. Aufgabe wird dieser Sachverhalt zur Bestimmung des  $\text{pK}_\text{s}$ -Werts einer schwachen Säure herangezogen.

**2.2 pH-Wert von Lösungen der konjugierten Basen schwacher Säuren.** Der Wendepunkt (2) der Titrationskurve der Essigsäure mit  $\text{HO}^-$  ist auch der Äquivalenzpunkt. Dieses bedeutet, dass die Essigsäure praktisch vollständig zu Acetat,  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  umgesetzt wurde. Das Acetation reagiert als schwache Base **in geringem Maße** jedoch nach (Kapitel 1 „1. Kurstag: Maßanalyse – Säuren und Basen“, Gl. 19) mit Wasser. Dabei bilden sich Essigsäure sowie Hydroxylionen:



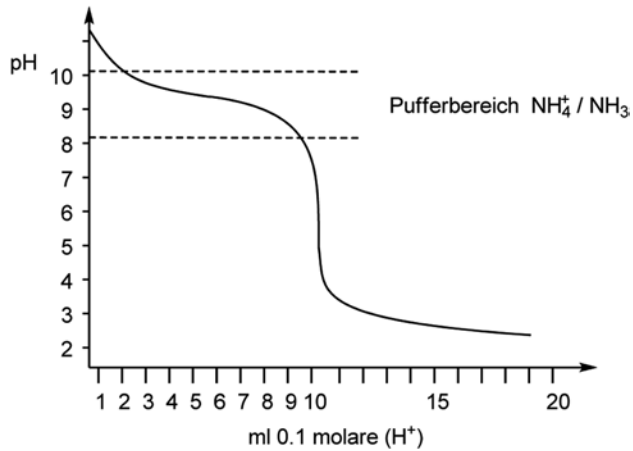
Aus dem Ionenprodukt des Wassers  $\text{K}_\text{w} = c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HO}^-)$ , der **Säurekonstante**  $\text{K}_\text{s}$  für  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ , sowie der aus Gl. (3) ableitbaren Beziehung  $c(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}) = c(\text{HO}^-)$  lässt sich der pH-Wert der Acetatlösung in Abhängigkeit von der  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ -Konzentration berechnen:

$$\text{K}_\text{s} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{CH}_3\text{CO}_2^-)}{c(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H})} \quad \text{und} \quad \text{K}_\text{s} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{H}^+) \cdot c(\text{CH}_3\text{CO}_2^-)}{\text{K}_\text{w}}$$

$$c(\text{H}^+)^2 = \frac{\text{K}_\text{s} \cdot \text{K}_\text{w}}{c(\text{CH}_3\text{CO}_2^-)}$$

- Bei genauer Betrachtung entspricht die Konzentration  $c(\text{CH}_3\text{CO}_2^-)$  nicht exakt der theoretisch aus den eingesetzten Stoffmengen ermittelten Acetatkonzentration, da ein Bruchteil nach Gl. (3) mit Wasser reagiert hat. Bezeichnet man die theoretische Stoffmengenkonzentration mit  $c(\text{B})$ , gilt  $c(\text{CH}_3\text{CO}_2^-) = c(\text{B}) - \text{K}_\text{w}/c(\text{H}^+)$ . Näherungsweise wird jedoch  $c(\text{CH}_3\text{CO}_2^-) = c(\text{B})$  gesetzt. Der dadurch entstehende Fehler ist vernachlässigbar, zumal die vorgenommenen Rechnungen schon mit dem Fehler behaftet sind, der daraus entsteht, dass man mit Konzentrationen statt mit Aktivitäten rechnet.

**Abb. 1** Titration von 10 ml 0,1 molarer Ammoniaklösung mit 0,1 molarer Salzsäure



Für den pH-Wert einer Acetatlösung ergibt sich durch logarithmische Umformung der obigen Gleichung

$$\text{pH} = 1/2 (\text{pK}_s + \text{pK}_w + \log c(\text{CH}_3\text{CO}_2^-))$$

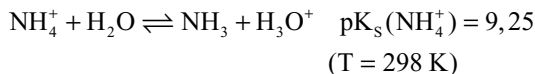
**Beispiel:** Wurden 10 ml 0,2 molare  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  (2 mmol) mit 20 ml 0,1 molarer NaOH (2 mmol) umgesetzt, beträgt die theoretische Acetatkonzentration am Äquivalenzpunkt  $2/30 = 0,0667$  mmol  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-/\text{ml}$ .

$$\text{pH} = 1/2 (4,75 + 14 + \log 0,0667) = 1/2 (18,75 - 1,18) = 8,79$$

- **Merke:** Werden schwache Säuren mit starken Basen titriert, liegt der pH-Wert am Äquivalenzpunkt bei einem größeren Wert als der Wert des Neutralpunktes, also  $\text{pH} > 7$  ( $T = 298 \text{ K}$ ).

**2.3 pH-Wert von Lösungen der konjugierten Säuren schwacher Basen.** Wird die Titrationskurve einer schwachen Base mit einer starken Säure aufgenommen (z. B. Umsetzung von  $\text{NH}_3$  mit  $\text{HCl}$ ), erhält man einen Kurvenverlauf gemäß Abb. 1.

Am Äquivalenzpunkt liegt die schwache Säure Ammonium-Kation,  $\text{NH}_4^+$ , vor. Diese reagiert in geringem Maße mit  $\text{H}_2\text{O}$  nach Gl. (4):



$$K_s = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{NH}_3)}{c(\text{NH}_4^+)} \quad (4)$$

Chemisches Praktikum für Mediziner

Hilt, G.; Rinze, P.

2015, XIX, 253 S. 106 Abb., Softcover

ISBN: 978-3-658-00410-1