



Vorlesung zum Lehramtsgrundpraktikum

Dr. Magdalena Rusan

Kapitel 4

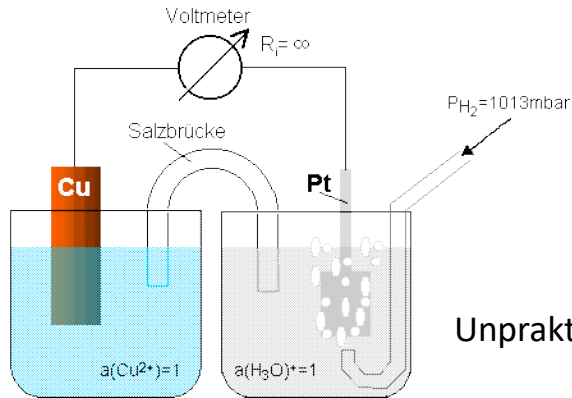
Säure-Base-Chemie Teil 4

01.12.2023



pH-Elektrode

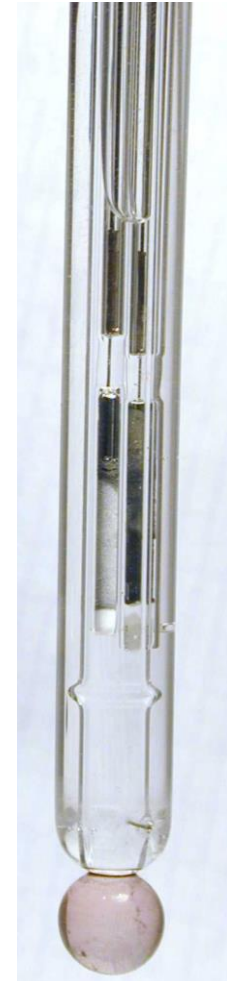
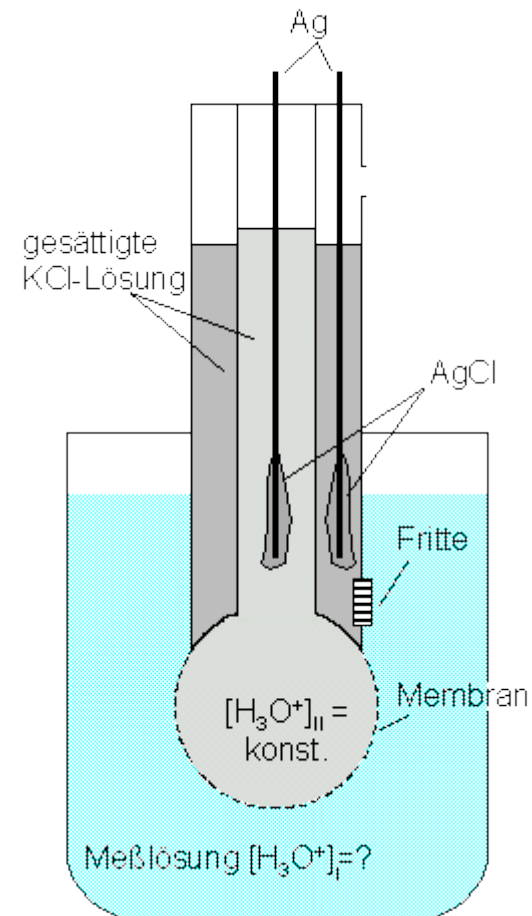
Potentiometrische pH-Messung mit Glaselektrode



Unpraktisch, die Standardwasserstoffelektrode!



Moderne Elektroden zur pH-Wert Messung

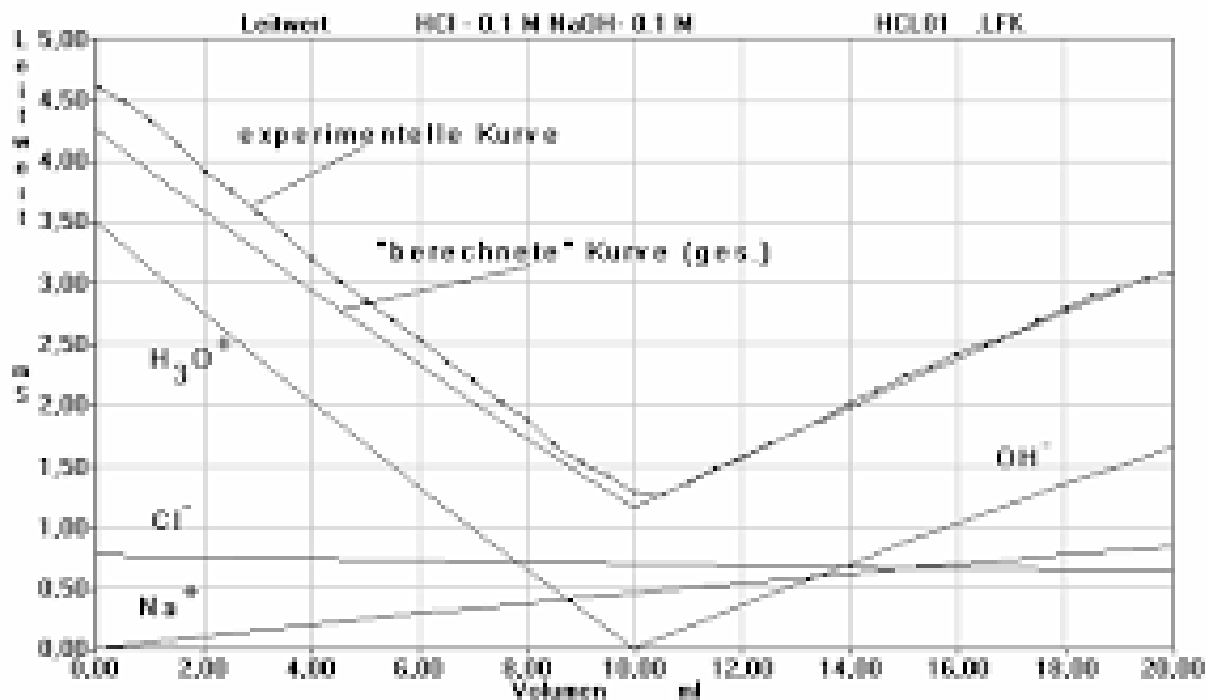


Titrationen



Leitfähigkeit: Konduktometrie

- Bei einer Neutralisation einer starken Säure durch eine starke Base nimmt die Anzahl der Oxonium-Ionen kontinuierlich bis zum Äquivalenzpunkt ab
- Gleichzeitig bleibt die Menge der Säureanionen unverändert; die Menge der Basenkationen steigt



Ausgangssituation: $n\text{H}_3\text{O}^+ + n\text{A}^-$

Basenzugabe (MOH): $\text{H}_3\text{O}^+ + x\text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$;
 $(n-x)\text{H}_3\text{O}^+$; $n\text{A}^-$; $x\text{M}^+$

ÄP ($n=x$): $n\text{A}^-$; $n\text{M}^+$

Basenüberschuss ($n < x$): $n\text{A}^-$; $x\text{M}^+$; $(x-n)\text{OH}^-$

Titrationen

Fällungstitation

Eine Fällungstitation ist eine Titration, während der der zu analysierende Stoff in eine schwer lösliche Verbindung mit einer definierten Zusammensetzung überführt wird. Alternativ wird sie auch als Fällungsanalyse bezeichnet.

Am Endpunkt der Titration ist das Fällungsmittel, das in der Maßlösung enthalten ist, in einer äquivalenten Menge zugegeben worden.

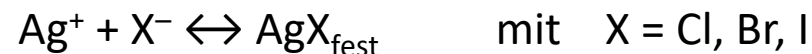
Die in der Praxis relevanten Fällungstitationen beruhen im Wesentlichen auf der Schwerlöslichkeit von Silberthiocyanat und den Silberhalogeniden:

- Titration von Ag^+ mit Natriumchlorid- oder Ammoniumthiocyanatlösung (Silberbestimmung): $\text{Ag}^+ + \text{SCN}^- \rightarrow \text{AgSCN}$
- Titrations von Halogeniden und Pseudohalogeniden mit Silbernitratlösung (**Argentometrie**), insbesondere zur Chloridbestimmung.

➔ Wenn eine Fällung stattgefunden hat, besteht ein Gleichgewicht zwischen der gesättigten Lösung der schwer löslichen Verbindung und dem jeweiligen Niederschlag, wobei die Konzentration der Lösung als Sättigungskonzentration bezeichnet wird und temperaturabhängig ist. Bei den während Fällungstitationen entstehenden schwer löslichen Verbindungen handelt es sich in der Regel um Salze, die aus Kationen und Anionen aufgebaut sind:

Titrationen

zum Beispiel gilt für folgendes Gleichgewicht:

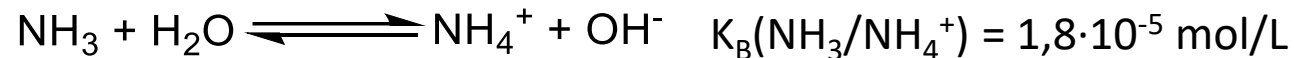
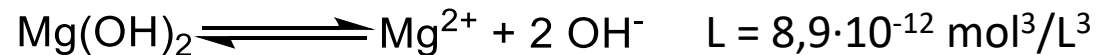


- Dieses dynamische Gleichgewicht liegt zwar weit auf der rechten Seite, es löst sich aber trotzdem etwas festes Silberhalogenid in Wasser. Im Gegensatz zu Chlorid, Bromid und Iodid lässt sich Fluorid argentometrisch nicht bestimmen, da Silber(I)-fluorid in Wasser gut löslich ist.
- Die Abscheidung eines Niederschlags beginnt, sobald das jeweilige Löslichkeitsprodukt überschritten wird.
- Klassisch basiert die Erkennung des Endpunkts von Fällungstitationen darauf, dass bei einer weiteren Zugabe von Maßlösung keine Trübung mehr auftritt und der sogenannte Klarpunkt erreicht wird. Diese Methode ist allerdings umständlich, erfordert viel Zeit und kann zu falschen Ergebnissen führen, wenn der Niederschlag sich nicht schnell genug absetzt.
 - weitere Methode zur Erkennung des Endpunkts basiert auf Indikatoren, die mit den Ionen aus der Maßlösung zu einem farbigen und schwer löslichen Niederschlag reagieren, sobald ein geringer Fällungsmittelüberschuss vorliegt.

Säure-Base-Chemie

pH-Wert und Löslichkeitsprodukt

Beispielaufgabe: Welche NH_4^+ -Konzentration muss durch Zusatz von NH_4Cl erreicht werden, damit aus einer Lösung, die aus MgSO_4 ($c(\text{Mg}^{2+}) = 0,05 \text{ mol/L}$ und NH_3 ($c(\text{NH}_3) = 0,05 \text{ mol/L}$ besteht, kein $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ausfällt?



→ aus Löslichkeitsprodukt kennt man die maximale OH^- -Konzentration:

$$c(\text{Mg}^{2+}) \cdot c^2(\text{OH}^-) = 8,9 \cdot 10^{-12} \frac{\text{mol}^3}{\text{L}^3}$$

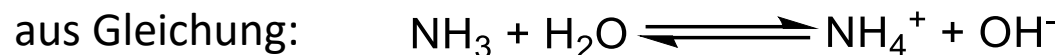
$$\rightarrow c^2(\text{OH}^-) = \frac{8,9 \cdot 10^{-12} \frac{\text{mol}^3}{\text{L}^3}}{0,05 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} =$$

$$c(\text{OH}^-) = \sqrt{\frac{8,9 \cdot 10^{-12} \frac{\text{mol}^3}{\text{L}^3}}{0,05 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}}$$

$$= 1,3 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Säure-Base-Chemie

→ aus dem Basengleichgewicht des Ammoniaks kann man die NH_4^+ -Konzentration berechnen, die die OH^- -Konzentration auf auf diesem Wert hält:



$$\begin{aligned} \rightarrow \frac{c(\text{NH}_4^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{NH}_3)} &= 1,8 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \\ \rightarrow c(\text{NH}_4^+) &= \frac{1,8 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,05 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{1,3 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}}} = \\ &= 6,9 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \end{aligned}$$

→ $c(\text{NH}_4^+) = 0,069 \text{ mol/L}$

→ das ist die minimale Konzentration, die man haben muss, um zu verhindern, dass $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ausfällt

Säure-Base-Chemie

Aufgaben

Aufgabe: In 1 L 0.1-molare Salzsäure wird Ammoniak eingeleitet (Volumenänderung ist vernachlässigbar; $pK_B(\text{NH}_3) = 4.7$). Berechnen Sie (Rechenweg angeben!) die pH-Werte nach Zugabe von:

- a) 0 mol Ammoniak
- b) 0,1 mol Ammoniak
- c) 0,2 mol Ammoniak

a) $\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}_+] = -\lg(0,1) = 1$

b) Es entsteht NH_4Cl , welches eine schwache Säure ist.

$$pK_S(\text{NH}_4\text{Cl}) = 14 - pK_B = 9.3$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} * (pK_S - \lg[\text{HA}_0])$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (9.3 - \lg 0.1) = 5.15$$

c) Es entsteht ein Puffer-System

$$\text{pH} = pK_S + \lg \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = 9,3 + \lg \frac{[0,1]}{[0,1]} = 9,3$$

Säure-Base-Chemie

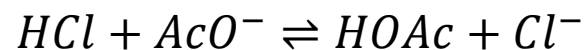


Aufgabe: Welchen pH-Wert hat eine Lösung (1 Liter) wenn 1 mol Essigsäure und 1 mol Acetat enthalten sind? [pKs(Essigsäure) = 4,76]

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

Antwort: pH = 4,76

Aufgabe: Welchen pH-Wert hat diese Lösung wenn Sie 0,2 mol Chlorwasserstoff einleiten?



$$\begin{aligned} [A^-] &= 0,8 \text{ mol} \\ [HA] &= 1,2 \text{ mol} \end{aligned}$$

$$pH = 4,76 + \lg \frac{[0,8]}{[1,2]}$$

Antwort: pH = 4,58

Säure-Base-Chemie

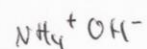


Aufgaben:

- 1) a) Berechnen Sie $c(\text{H}^+)$ und $c(\text{OH}^-)$ und den pH-Wert einer $0,1 \text{ M}$ Lösung von NH_4OH , das zu $1,3\%$ dissoziiert ist.

$$\rightarrow \alpha = 0,013 ; K_w = 10^{-14} \frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2}$$

$$K_w = c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-)$$

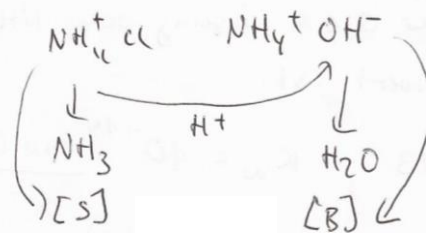


$$c(\text{OH}^-) = c \cdot \alpha = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,013 = 1,3 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$c(\text{H}^+) = \frac{K_w}{c(\text{OH}^-)} = \frac{10^{-14} \frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2}}{1,3 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}}} = 7,7 \cdot 10^{-12} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = -\lg c(\text{H}^+) = -\lg (7,7 \cdot 10^{-12}) = 11,11$$

- b) In 1 L einer $0,1 \text{ M}$ NH_4OH -Lösung wird 1 g NH_4Cl gelöst. Berechnen Sie die pH-Wert-Änderung. $K_D(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,79 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$



$$\rightarrow \text{pH} = \text{p}K_s + \lg \frac{[\text{B}]}{[\text{S}]}$$

$$\rightarrow c(\text{NH}_4\text{Cl}) = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{\frac{1 \text{ g}}{53,49 \text{ g/mol}}}{1 \text{ L}} = 0,0187 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$\text{p}K_s = 14 - \text{p}K_B = 14 - 4,75 = 9,25$$

$$\uparrow$$

$$\text{p}K_B = -\lg K_D = -\lg (1,79 \cdot 10^{-5}) = 4,75$$

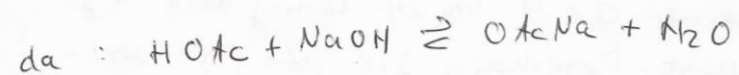
$$\text{pH} = 9,25 + \lg \frac{0,1}{0,0187} = 9,25 + \lg (5,347) = 9,98$$

Säure-Base-Chemie



2) zu 100 ml HOAc ($c = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$) werden 20 ml NaOH ($c = 0,5 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$) gegeben. Bei 25°C ist $K_s(\text{HOAc}) = 1,76 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$. In der Lösung sind äquivalente Mengen vorhanden. Welchen pH-Wert hat die Lösung?

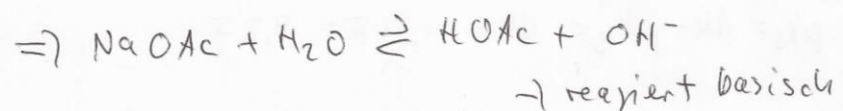
$$\rightarrow \text{aus } c = \frac{n}{V} \Rightarrow n = c \cdot V = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,1 \text{ L} = 0,01 \text{ mol HOAc}$$



und gegeben äquivalente Mengen $\Rightarrow 0,01 \text{ mol NaOAc}$

$$\Rightarrow c = \frac{n}{V} = \frac{0,01 \text{ mol}}{0,12 \text{ L}} = 0,083 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

↓
100 ml + 20 ml



$$\text{p}K_s = -\lg K_s = 1,76 \cdot 10^{-5} = 4,75$$

$$\text{pOH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_B - \lg(0,083)) \quad \text{wobei}$$

$$\text{p}K_B = 14 - 4,75 = 9,25$$

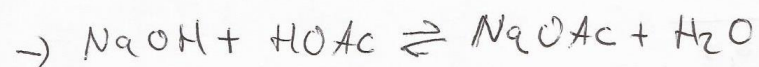
$$\rightarrow \text{pOH} = \frac{1}{2} (9,25 - (-1,08)) = \frac{1}{2} \cdot 10,33 = 5,16$$

$$\rightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 5,16 = 8,84$$

Säure-Base-Chemie



3) Wieviel mL NaOH ($c = 0,5 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$) muss zu
100 mL HOAc ($c = 1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$) gegeben werden, um
eine Mischung mit $\text{pH} = 6$ zu bekommen?
Die Dissoziationskonstante bei 25°C beträgt
 $K_s = 1,76 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$



da mL gesucht \Rightarrow mol/L in mmol/mL
umwandeln

$$\Rightarrow 0,5 \frac{\text{mmol}}{\text{mL}} \quad \text{und} \quad 1 \frac{\text{mmol}}{\text{mL}}$$

\rightarrow Anzahl mmol vor der Reaktion: es gilt
 $c = \frac{n}{V} \rightarrow n = c \cdot V$
NaOH ... $x \text{ mL} \cdot 0,5 \frac{\text{mmol}}{\text{mL}}$
HOAc ... $100 \text{ mL} \cdot 1 \frac{\text{mmol}}{\text{mL}}$

im Gleichgewicht gilt: $\boxed{\text{HOAc}} = [\text{S}]$
 $n_{\text{Anfang}} - n_{\text{nach Zugabe NaOH}}$
 $V \cdot c - V \cdot c$
 $100 \text{ mL} \cdot 1 \frac{\text{mmol}}{\text{mL}} - x \text{ mL} \cdot 0,5 \frac{\text{mmol}}{\text{mL}} =$

$$= 100 - x \cdot 0,5$$

Säure-Base-Chemie



$$n_{\text{eq AC}} = [B]$$

$$n = x \text{ mL} \cdot 0,5 \frac{\text{mmol}}{\text{mL}}$$

$$= x \cdot 0,5$$

⇒ Henderson-Hasselbalch

$$\text{pH} = \text{pK}_s + \lg \frac{[B]}{[S]}$$

$$6,0 = 4,75 + \lg \frac{x \cdot 0,5}{100 - x \cdot 0,5}$$

$$1,25 = \lg \frac{x \cdot 0,5}{100 - x \cdot 0,5}$$

$$17,78 = \frac{x \cdot 0,5}{100 - x \cdot 0,5}$$

→ nach x auflösen

$$\Rightarrow x = 189,35 \text{ mL}$$

$$\begin{aligned} \text{pK}_s &= -\lg K_s = \\ &= -\lg(1,76 \cdot 10^{-5}) = \\ &= 4,75 \end{aligned}$$