

III. SÄURE-BASE REAKTIONEN

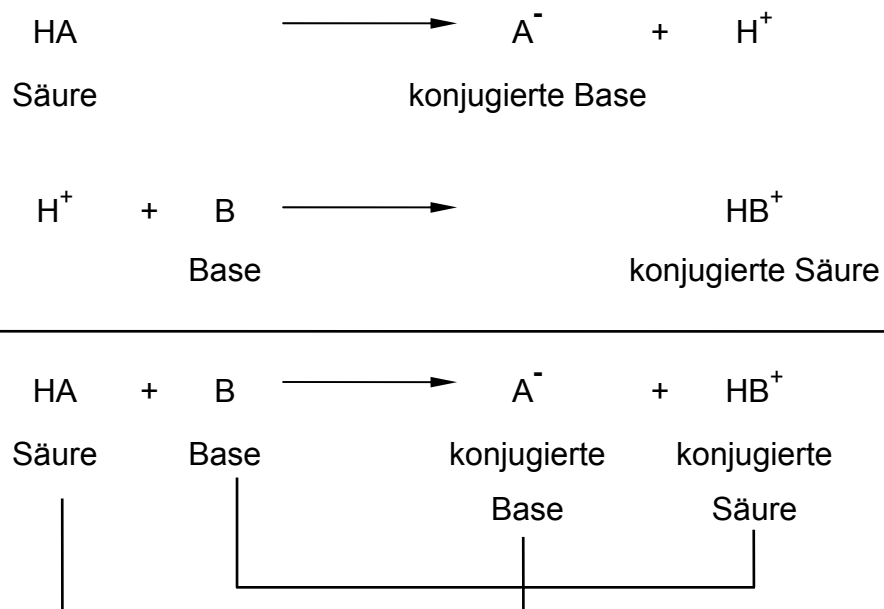
1. Theorie: Säuren und –Basen

1.1 Definitionen nach Brønsted

(Literaturhinweise: [1] 293, [2] 235, [3] 357, [4] 477)

Definition von Brønsted:

Säuren sind Verbindungen, die Protonen abgeben, **Basen** hingegen nehmen Protonen auf:

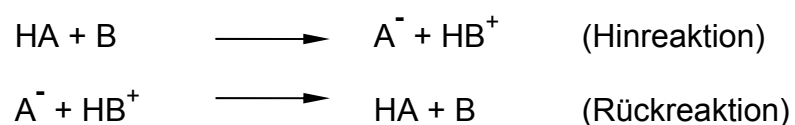


Eine allgemeinere Definition wird später gegeben (siehe Lewis-Säure-Base Konzept, Kapitel 1.7).

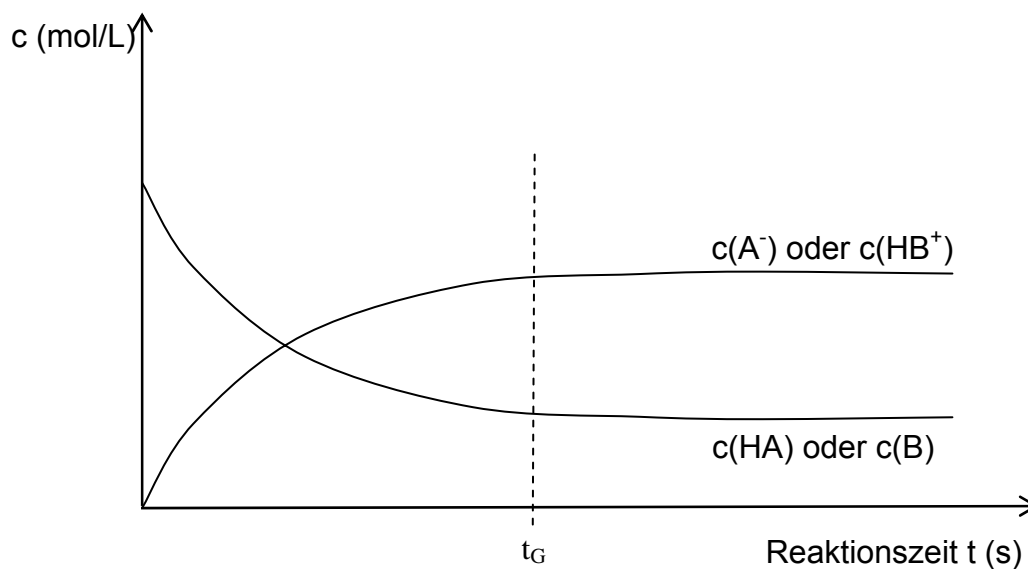
1.2 Säure-Base-Gleichgewichte

1.2.1 Allgemeines

Säure-Base-Reaktionen treten immer gekoppelt auf und sind meist reversibel, das heisst, sowohl Hin- als auch Rückreaktion können ablaufen:



Nehmen wir an, wir vermischen HA und B in einem Behälter. Sie reagieren und bilden A^- und HB^+ . In dem Maße, wie die Hinreaktion abläuft, werden sich die Konzentrationen von HA und von B verringern und dementsprechend wird die Reaktionsgeschwindigkeit abnehmen. Zu Beginn des Versuchs kann die Rückreaktion nicht stattfinden, da noch kein A^- und HB^+ vorhanden ist. In dem Maße, wie während der Hinreaktion A^- und HB^+ gebildet wird, setzt die Rückreaktion ein; sie verläuft anfangs langsam, da die Konzentration von A^- und HB^+ noch klein ist, und wird dann allmählich schneller.

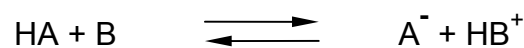


Nach einiger Zeit hat die Geschwindigkeit der Hinreaktion so weit abgenommen und die der Rückreaktion so weit zugenommen, daß beide gleich schnell verlaufen. Zu diesem Zeitpunkt (t_G) hat sich das **chemische Gleichgewicht** eingestellt: *Zwei entgegengesetzte Vorgänge laufen gleich schnell ab.*

Im Gleichgewichtszustand bleiben die Konzentrationen (mol/Liter) aller beteiligten Substanzen konstant. Die Konzentrationen von A^- und HB^+ bleiben konstant, weil sie durch die Hinreaktion genauso schnell gebildet werden, wie sie durch die Rückreaktion wieder verbraucht werden; entsprechendes gilt für HA und B. Es handelt sich um ein dynamisches Gleichgewicht. Nach wie vor wird ständig A^- und HB^+ gebildet und verbraucht. Die Konstanz der Konzentrationen, bedeutet nicht, daß die Einzelprozesse zum Stillstand gekommen sind.

Wenn sich also nach einer gewissen Zeit ein Gleichgewicht eingestellt hat, stehen die Konzentrationen der beteiligten Stoffe in einem mathematischen Verhältnis zueinander. Teilt man die Konzentrationen der Produkte durch die Konzentrationen der Edukte, kommt, bei gleichen Reaktionen, die gleiche Verhältniszahl (Gleichgewichtskonstante K_c) heraus (auch bei unterschiedlichen Konzentrationen der beteiligten Ausgangsstoffe). Für eine *genaue* Betrachtung der Gleichgewichtsverhältnisse wird allerdings nicht die Konzentration einer Spezies verwendet, sondern die *effektiv* an einer chemischen Reaktion teilnehmende Konzentration (oder die *effektive Wirkung einer Spezies*), die kurz **Aktivität a** genannt wird, verwendet.

Für unsere Reaktion gilt zur Zeit t_G :



Im Gleichgewichtszustand ist die Geschwindigkeit der Hinreaktion gleich der Geschwindigkeit der Rückreaktion.

$$k_1 a_{\text{HA}} a_{\text{B}} = k_{-1} a_{\text{A}^-} a_{\text{HB}^+}$$

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = K = \frac{a_{\text{A}^-} \cdot a_{\text{HB}^+}}{a_{\text{HA}} \cdot a_{\text{B}}}$$

k_1 und k_{-1} bezeichnen dabei die Geschwindigkeitskonstanten. Bei von 1 verschiedenen Stöchiometriezahlen sind diese als Exponenten der jeweiligen Aktivität zu berücksichtigen. Dieser Zusammenhang wird als **Massenwirkungsgesetz** bezeichnet wobei K die **Gleichgewichtskonstante** ist.

Mathematisch gilt für die Aktivität a

$$a_{\text{B}} = Y_{\text{B}} \cdot \frac{c_{\text{B}}}{c^0}$$

Dabei ist c_{B} die Stoffmengenkonzentration der Spezies B, a_{B} die Aktivität der Spezies B und c^0 die Standardstoffmengenkonzentration. Y_{B} ist ein dimensionsloser Korrekturfaktor. Y ist sehr stark von der Konzentration abhängig. Für 1 molare Essigsäure ist $Y_{\text{Essigsäure}}$ beispielsweise 0.8, für 0.1 molare Essigsäure jedoch bereits 0.96. Die Standardstoffmengenkonzentration c^0 hat die Grösse $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ und macht den Quotienten c_{B}/c^0 dimensionslos und damit auch die Aktivität. c^0 ist die

Bezugsgrösse der Aktivität. Sind alle am Massenwirkungsgesetz beteiligten Grössen dimensionslos, so ist auch die Gleichgewichtskonstante K dimensionslos.

(Die Aktivität von reinen Flüssigkeiten und reinen Festkörpern haben bei Standarddruck p^0 (1bar) die Grösse 1. Grössen, die sich auf reine Stoffe beziehen werden durch einen Stern (*) gekennzeichnet $\rightarrow a_B^*(p^0) = 1$)

In dieser Praktikumsanleitung wird zur Vereinfachung angenommen, dass ideale Lösungen vorliegen (vertretbar bei Lösungen kleiner Ionenstärke) und damit der Aktivitätskoeffizient $\gamma = 1$ ist. Dabei muss es uns bewusst sein, dass wir einen kleinen Fehler machen. Eine *eckige Klammer* [] steht für den Ausdruck $\frac{c_{xyz}}{c^0}$ und ist praktisch die dimensionslose Konzentration einer Spezies.

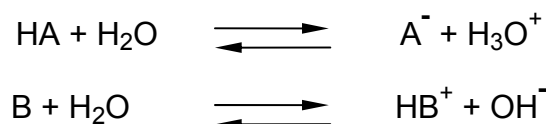
Damit erhalten wir die folgende vereinfachte Gleichung für die Gleichgewichtskonstante.

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = K = \frac{[A^-] \cdot [HB^+]}{[HA] \cdot [B]}$$

Bei von 1 verschiedenen Stöchiometriezahlen sind diese als Exponenten der jeweiligen Konzentrationen zu berücksichtigen

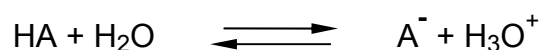
1.2.2 Gleichgewichte mit Wasser

Eine spezielle Stellung nehmen die Reaktionen von Säuren und Basen mit Wasser ein:



Hier sieht man, dass Wasser sowohl als Säure als auch als Base reagieren kann. Wasser wird daher als **amphiprotische** (oder **amphotere**) Substanz bezeichnet.

Betrachten wir die **Dissoziation einer Säure in Wasser** (hier dient Wasser als Base):



Mit dem Massenwirkungsgesetz kann die **Gleichgewichtskonstante K'** definiert werden:

$$K' = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA] \cdot [H_2O]}$$

Hier kann die Konzentration von Wasser als konstant angenommen werden. Man kann daher eine neue **Konstante K_S** definieren:

$$K_S = K' [H_2O] = \frac{[A^-] [H_3O^+]}{[HA]}$$

(Ungenaue) Werte der Säurekonstanten K_S für einige Säuren findet man in [1] 301, 285, gute Werte sind in [5] angegeben (vgl. auch [2] 241, [4] 479).

Säuren können mit Hilfe ihres pK -Wertes („p“ steht hier als Abkürzung für „-log“, siehe auch pH-Wert) nach ihrer Stärke klassifiziert werden:

- **Starke Säuren** liegen in wässriger Lösung stark (vollständig) dissoziiert vor. Sie haben einen $pK_S < 0$ (z.B. HCl mit $pK_S = -7.0$).
- **Schwache Säuren** liegen in wässriger Lösung nur schwach (unvollständig) dissoziiert vor. Sie haben einen $pK_S > 0$ (z.B. Essigsäure mit $pK_S = 4.75$).

K_S ist folglich ein Mass für die Lage des Dissoziationsgleichgewichtes einer Säure und damit für die Stärke der Säure. Je grösser der Wert von K_S , umso stärker dissoziiert eine Säure in Wasser.

Bei Basen wird entweder der pK_S -Wert der konjugierten Säure oder aber der pK_b -Wert (K_b : Basenkonstante) tabelliert.

1.3 Der pH-Wert

(Literaturhinweise: [1] 294, [2] 243, [3] 361)

Zur Beschreibung der Protonenkonzentration einer wässrigen Lösung verwendet man im Allgemeinen den **pH-Wert**. Dieser ist definiert als

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

Das heisst, eine 0.01 molare Lösung von H_3O^+ ($[\text{H}_3\text{O}^+] = 0.01 = 0.01$) hat einen pH-Wert von

$$\text{pH} = -\log 0.01 = -\log 10^{-2} = 2.00$$

Beachte, dass in dieser Berechnung die Konzentration in der Einheit „molar“ (M=mol/L) angegeben werden muss, das heisst, in mol H_3O^+ pro Liter Lösung.

Der pH-Wert ist nicht nur ein geeignetes Hilfsmittel zur mathematischen Behandlung von Säure-Base-Gleichgewichten, er ist zudem auch direkt messbar (zum Beispiel mit Hilfe einer Glaselektrode oder einer Wasserstoffelektrode ([1] 337).

Die Abkürzung „p“ verwendet man auch bei:

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$$

$$\text{pK} = -\log K$$

$$\text{pK}_W = -\log K_W = -\log ([\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-])$$

$$= -\log [\text{H}_3\text{O}^+] - \log [\text{OH}^-] = \text{pH} + \text{pOH}$$

$$= -\log (10^{-14}) = 14$$

Lösungen können mit Hilfe des pH-Wertes klassifiziert werden:

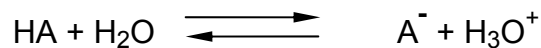
- **Neutrale Lösungen:** $\text{pH} = 7$, $[\text{H}^+] = 10^{-7}$
- **Saure Lösungen:** $\text{pH} < 7$, $[\text{H}^+] > 10^{-7}$ M, z.B. 10^{-3}
- **Basische Lösung:** $\text{pH} > 7$, $[\text{H}^+] < 10^{-7}$ M, z.B. 10^{-9}

1.4 Pufferlösungen

(Literaturhinweise: [1] 302, [2] 198, [3] 388, [4] 516)

Als „Puffer“ bezeichnet man eine wässrige Lösung, die sowohl eine schwache Säure, als auch deren konjugierte Base in vergleichbaren Konzentrationen enthält. Ein solches Gemisch „puffert“ einen pH-Bereich, d.h. der pH-Wert ändert sich kaum, wenn geringe Mengen einer Säure oder Base zugegeben werden.

Betrachten wir eine Pufferlösung, die aus einer schwachen Säure HA und ihrer konjugierten Base A^- hergestellt wurde:



Wird nun wenig Säure zugegeben, so reagieren die Protonen mit A^- zu HA. Bei der Zugabe von OH^- entsteht mit HA A^- und H_2O .

Bei der Herstellung einer Pufferlösung (das heisst beim Herstellen einer Lösung mit einem definierten pH-Wert) muss berücksichtigt werden, dass sowohl Säure HA als auch konjugierte Base A^- (z.B. als Salz M^+A^-) zur Lösung zugegeben werden müssen.

Da HA eine schwache Säure ist, gilt für Pufferlösungen die Annahme, dass die eingesetzten Menge $[HA]_0$ und $[A^-]_0$ gleich den Konzentrationen in Lösung $[]$ sind, d.h.:

$$[HA]_0 = [HA] \quad \text{und} \quad [A^-]_0 = [A^-]$$

Es ergibt sich also mit dem Massenwirkungsgesetz folgende Konstante K_S :

$$K_S = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^-]_0}{[HA]_0} \quad \text{oder} \quad [H_3O^+] = K_S \times \frac{[HA]_0}{[A^-]_0}$$

und logarithmiert

$$\boxed{pH = pK + \log \frac{[A^-]_0}{[HA]_0}}$$

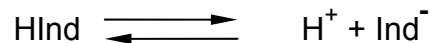
Diese Gleichung nennt man **Puffergleichung** oder **Henderson-Hasselbalch-Gleichung**. Beachte, dass hier anstelle der Gleichgewichtskonzentrationen ($[]$) die analytischen Konzentrationen ($[]_0$) eingesetzt werden! In diesem speziellen Fall ist es also möglich, auf sehr einfache Weise den pH-Wert einer Lösung zu berechnen.

1.5 Farbstoffsäuren als pH-Indikatoren

(Literaturhinweise: [1] 301, [2] 198, [3] 388, [4] 475, [5])

Als pH-Indikatoren können organische Farbstoffe verwendet werden, die je nach pH-Wert der Lösung eine andere Farbe haben. Der Farbstoff ändert seine Farbe also, wenn er ein Proton aufnimmt bzw. eines abgibt. (Die pK-Werte und Farben einiger pH-Indikatoren findet man im Anhang.)

Es kann folgendes Gleichgewicht formuliert werden, wobei Ind für Indikator steht:



Entscheidend bei der Verwendung eines Farbindikators ist, dass man nur sehr geringe Mengen desselben einsetzt. Nur dann kann man nämlich davon ausgehen, dass die Protonenkonzentration der zu untersuchenden Lösung nicht verändert wird.

Der pK-Wert des Indikators (pK_{HInd}) sei bekannt:

$$K_{\text{HInd}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]}$$

oder

$$\text{pK}_{\text{HInd}} = -\log [\text{H}^+] - \log \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]}$$

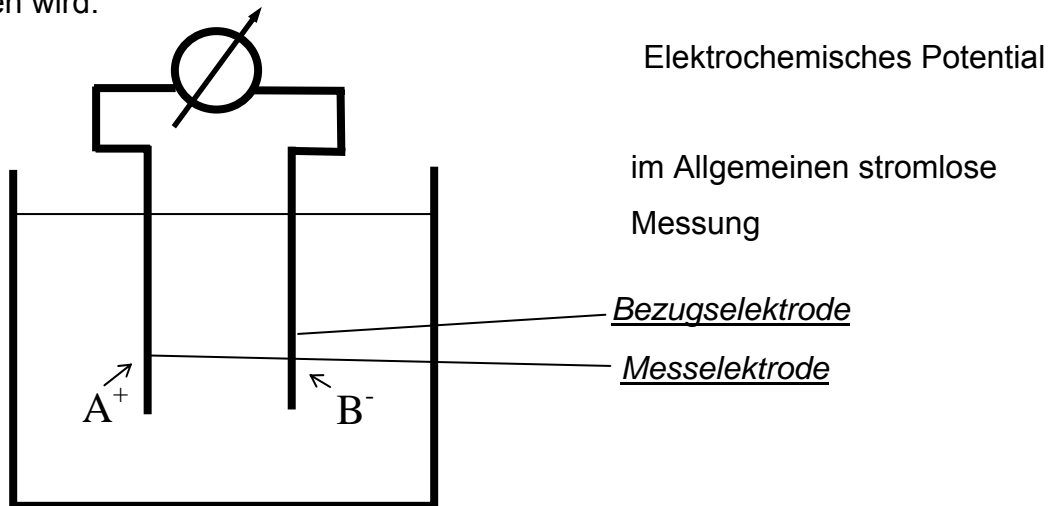
$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{HInd}} + \log \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]}$$

Sind nun Ind^- und HInd unterschiedlich gefärbt, so kann man direkt an der Farbe der Lösung erkennen, ob der pH-Wert der Lösung grösser oder kleiner als pK_{HInd} ist. Man kann davon ausgehen, dass das Auge eine Mischfarbe nicht mehr wahrnimmt, wenn das Verhältnis der beiden Konzentrationen $[\text{Ind}^-]/[\text{HInd}]$ grösser als 100:1 (bzw. kleiner als 1:100) ist. Das heisst, dass man maximal über 4 pH-Einheiten eine Farbänderung sieht. Der Farbumschlag des Indikators liegt also im Bereich

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{HInd}} \pm 2$$

1.6 pH-Messung mit pH-Metern

Die pH-Messung mittels pH-Meter ist eine potentiometrische Messung (siehe auch Redoxreaktionen). Sie kann nur erfolgen, indem das Potential einer Messelektrode (z.B. pH-Elektrode) gegen diejenige einer Bezugselektrode (Referenzelektrode) gemessen wird.



Zwei Metalleiter, die durch eine oder mehrere Elektrolytlösungen miteinander verbunden sind, bilden eine galvanische Zelle. Ein Messinstrument verbindet die beiden Leiter (Elektroden) und die Spannung U (Galvanispannung) kann somit gemessen werden. Durch diese quasi stromlose Messung wird die chemische Zusammensetzung des Messgutes nicht verändert.

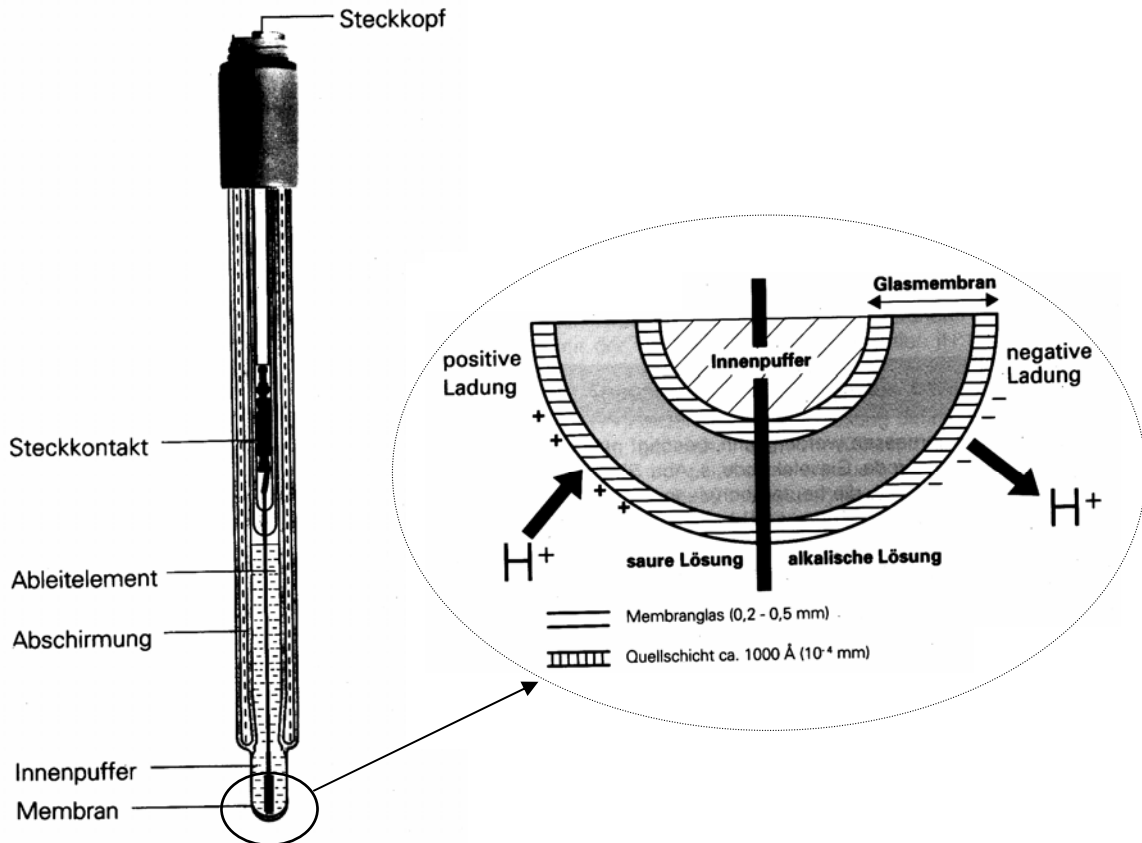
An den Phasengrenzen der Elektroden einer galvanischen Kette findet ein Ladungsaustausch statt, der zu Galvanispannungen führt. Diese können nicht einzeln bestimmt werden, da mindestens zwei Phasengrenzen vorhanden sind.

Die messbare Spannung U setzt sich aus mehreren Komponenten zusammen. Im Wesentlichen sind das die Spannung der Bezugselektrode, die Diffusionsspannung und natürlich die Spannung der Messelektrode, die von der Konzentration des zu messenden Ions abhängig ist.

Die mathematischen Zusammenhänge zwischen Konzentration und Galvanispannung werden durch die Nernst – Gleichung dargestellt:

$$E_{H_2} = E_{H_2}^0 + \frac{RT \cdot 2,303}{1F} \log [H^+]$$

Die pH – Elektrode ist häufig wie im Bild aufgebaut:



Wird eine derartige Glaselektrode in eine wässrige Lösung getaucht, bildet sich am pH-sensitiven Membranglas eine Quellschicht. Dies geschieht auch an der Glasmembran – Innenseite, die mit einer definierten Pufferlösung (Innenpuffer) in Kontakt steht. Je nach pH – Wert der Messlösung diffundieren die H⁺ - Ionen aus der Quellschicht heraus oder in die Quellschicht hinein. (Siehe Abbildung) Da die Glasmembran an der Innenseite einen konstanten pH – Wert hat, ist das Potential dort während der Messung konstant. Die Spannung der pH – Elektrode ergibt sich aus der Potentialdifferenz innen/aussen.

1.7 Das Konzept der Lewis-Säuren und –Basen

(Literaturhinweise: [1] 287, [2] 239, [3] 358, [4] 480)

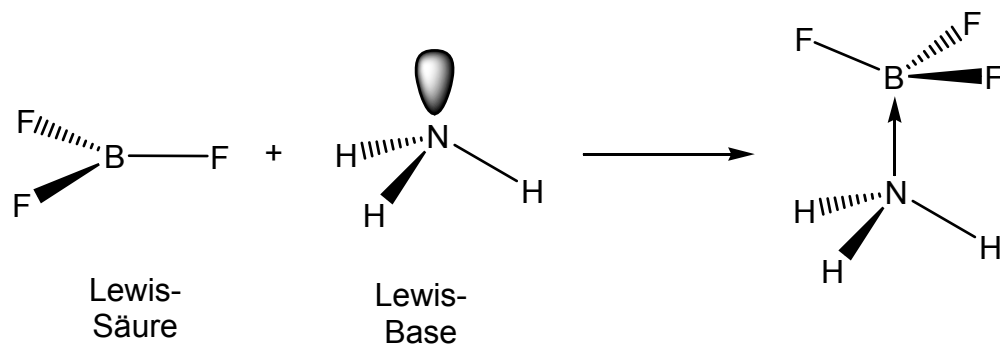
Ein äußerst nützliches Konzept ist dasjenige der **Lewis-Säure** (resp. **Lewis-Base**). Dieses ist eine Verallgemeinerung des Säurekonzepts nach Brønsted.

Als Lewis-Säure definiert man eine Verbindung, die in der Lage ist, durch Aufnahme eines Elektronenpaares (einer Base) eine Bindung einzugehen. Analog bezeichnet

man eine Verbindung als Lewis-Base, wenn sie ein freies Elektronenpaar besitzt, mit dem sie eine Bindung zu einer Lewis-Säure eingehen kann.

Ganz allgemein formuliert ist also eine Lewis-Säure ein **Elektronen-Akzeptor**, während eine Lewis-Base ein **Elektronen-Donor** ist. Das Lewis-Konzept ist so eine Verallgemeinerung des Brønsted-Konzeptes.

Im speziellen ist das Proton H^+ natürlich eine Lewis-Säure, während alle Basen auch Lewis-Basen sind. Es gibt aber auch Verbindungen, die zwar nach der Definition von Lewis - nicht aber nach der Definition von Brønsted - Säuren sind. Ein klassisches Beispiel ist BF_3 , das ein leeres Orbital (bzw. ein Elektronen-Sextett) besitzt:



1.8 Säuren und Basen

Die einzelnen Säuren und Basen haben, besonders in konzentrierter Form, neben ihrer Fähigkeit der Protonenabgabe resp. Aufnahme, noch andere chemische Eigenschaften.

Die wichtigsten konzentrierten Säuren und Basen sind mit Ausnahme der Schwefelsäure in Form von wässrigen Lösungen als Handelsprodukte erhältlich:

	Gew. %	Dichte	Konzentration(Mol L ⁻¹)
Salzsäure (HCl)	36.5	1.19	12.0
Flusssäure (HF)	48	1.15	27.6
Salpetersäure (HNO ₃)	65	1.40	14.5
Schwefelsäure (H ₂ SO ₄)	98	1.84	18.0
Ammoniak (NH ₃)	25	0.90	14.3

Vorsicht: Alle diese Substanzen sind stark ätzend. Spritzer sind sofort mit viel Wasser abzuwaschen! **Schutzbrille!**

Wird eine verdünnte Lösung aus den konzentrierten Ausgangsstoffen hergestellt, so muss die Säure, resp. Base zum Wasser gegeben werden und nicht das Wasser zur Lösung. „Zuerst das Wasser, dann die Säure, sonst geschieht das Ungeheure.“

1.9 Literaturverzeichnis

- [1] C. E. Mortimer, „*Chemie*“, 8. Auflage, Thieme, Stuttgart (2003)
- [2] A. F. Holleman, E. + N. Wiberg, „*Lehrbuch der Anorganischen Chemie*“, 22. Auflage, de Gruyter, Berlin (1985)
- [3] H. R. Christen, „*Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie*“, 9. Auflage, Sauerländer, Frankfurt (1988)
- [4] J. A. Campbell, „*Allgemeine Chemie*“, 2. Auflage, VCH, Weinheim (1985)
- [5] International Series of Monographs in Analytical Chemistry Vol. 51: E. Bishop, „*Indicators*“, Pergamon Press, Oxford (1972)

Videoaufzeichnungen von Säure-Base-Reaktionen

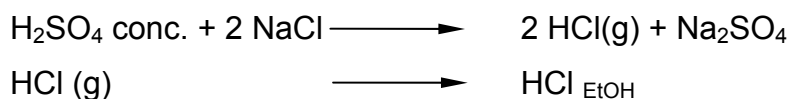
<http://www.cci.ethz.ch/de/exlist.html?ismovie=-1&exlist=-1&exchap=3+-1>

2. Experimente – Teil 1

Versuch III.1

Ethanolisches HCl

Im ersten Versuch wird das Chloridion des festen Natriumchlorids durch konzentrierte Schwefelsäure unter Bildung von gasförmigem Chlorwasserstoff protoniert. Der Chlorwasserstoff wird in Alkohol absorbiert, wobei sich alkoholische Salzsäure bildet.

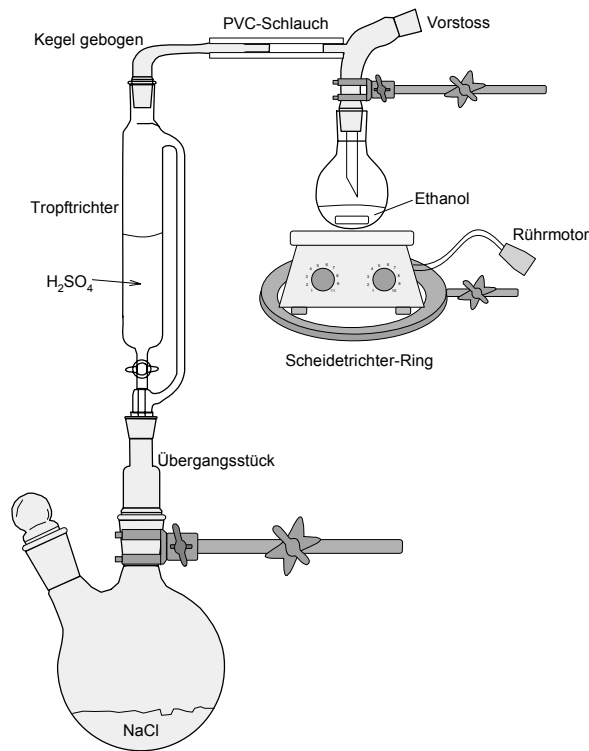


Vorgehen

In den Rundkolben der unten aufgezeichneten Apparatur gibt man ca. 5 g festes NaCl und füllt in den Tropftrichter ca. 10 mL konz. H₂SO₄ ein (Kapelle). Dabei ist darauf zu achten, dass ein allfälliges Papierchen aus dem Schliff entfernt und derselbe gefettet wurde. Der PVC-Schlauch sollte so lange gewählt werden, so dass beide Magnetrüher auf der Arbeitsplatzoberfläche stehen. Die Vorlage beschickt man mit ca. 30 mL absolutem Ethanol. Die Schwefelsäure wird langsam zum NaCl getropft und die Gasentwicklung zuletzt durch leichtes Erwärmen (Bunsenbrenner) beendet. Der Schliffkolben mit der alkoholischen Säure wird mit einem Schliffstopfen verschlossen. Das ethanolische HCl wird im nächsten Versuch verwendet.

Entsorgung der eingesetzten Chemikalien

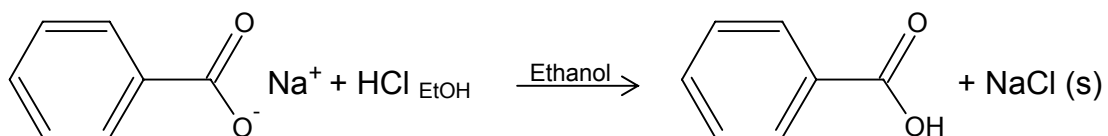
Zum Rundkolben, in welchem HCl(g) hergestellt wurde, wird vorsichtig H₂O gegeben. Der Kolbeninhalt wird verworfen.



Versuch III.2

Benzoessäure aus Natriumbenzoat

Die ethanolische Säure aus dem obigen Versuch soll mit Natriumbenzoat zur Benzoessäure umgesetzt werden.



Vorgehen

Man wäge 6 g Natriumbenzoat in einen 100 mL Erlenmeyer, gebe die alkoholische Salzsäure zu, rühre einige Minuten und filtriere vom Unlöslichen ab. Die filtrierte Lösung gebe man in eine Kristallisierschale und lasse den Alkohol (in der Kapelle) verdunsten. Eventuell kann leicht erwärmt werden.

Entsorgung der eingesetzten Chemikalien

Ethanolhaltige Lösungen werden im Kanister für organische Lösungsmittel entsorgt, Feststoffe bei den Feststoffabfällen.

Versuch III.3

Ca(II)benzoat aus Benzoessäure

CaCO₃ ist ein praktisches Ausgangsmaterial zur Darstellung von Calciumsalzen aus den freien Säuren, da es nicht hygroskopisch ist. Das basische Anion CO₃²⁻ geht beim Protonieren in das flüchtige CO₂ und in H₂O über.

Vorgehen

In einen 250 mL Erlenmeyer wäge man ca. 3 g Benzoessäure ein (eventuell aus dem obigen Versuch), löse in ca. 20 mL Wasser unter leichtem Erwärmen und gebe portionenweise insgesamt 5 g CaCO₃ zu (Auswiegen in einer Petrischale). Durch kurzes Aufkochen beende man die Reaktion, filtriere heiss durch ein kleines Faltenfilter und lasse zur Kristallisation des Ca(benz)₂ · 3 H₂O langsam abkühlen. Abfiltrieren, trocknen. Es soll die Reaktionsgleichung formuliert werden.

Entsorgung der eingesetzten Chemikalien

Der Feststoff wird bei den Feststoffabfällen entsorgt.

Versuch III.4

Pufferlösung

In diesem Versuch sollen verschiedene Pufferlösungen hergestellt werden: Auf Essigsäure-, auf Phosphat- und auf Ammoniakbasis. Pufferlösungen spielen eine wichtige Rolle: So hat Blut einen genau eingestellten pH-Wert von 7.30 und eine Ionenstärke von $I = 0.16$ (von NaCl). Die Ionenstärke ist ein Mass für die Gesamtkonzentration an Ionen in Lösung und ist folgendermassen definiert:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i \cdot Z_i^2$$

c_i : Konzentration der i -ten Ionenart in mol/ L; Z_i : Ladung der Ionenart i

Bei Ionenreaktionen sollte man für Gesamtkonzentrationen über 10⁻²M eigentlich immer Aktivitäten (= Aktivitätskoeffizient • Konzentration) angeben.

Vorgehen

Randbedingungen wie die zu erreichenden pH-Werte oder Ionenstärkeangaben können von den hier gebrauchten Werten abweichen. Aus der Henderson-Hasselbach-Gleichung und der Definitionsgleichung der Ionenstärke, lassen sich die Konzentration der Säure und der korrespondierenden Base bestimmen. Daraus lassen sich die abzuwägenden Mengen der Salze, resp. Flüssigkeiten bestimmen. Es sollen 100 mL der Pufferlösung hergestellt werden. Der pH soll mit dem pH-Messgerät überprüft werden.

Angaben zu den Versuchen

1. Essigsäurepuffer ($pH = 4.3$, $I = 0.1$, $pK = 4.7$)

CH ₃ COOH	60.10 g/mol;	d = 1.049 g/ mL
CH ₃ COONa	82.03 g/mol	
CH ₃ COONa · 3H ₂ O	136.10 g/mol	

2. Phosphatpuffer ($pH = 7.3$, $I = 0.16$, $pK = 7.2$)

NaH ₂ PO ₄ · 2 H ₂ O	156.00 g/mol
NaH ₂ PO ₄ · H ₂ O	137.99 g/mol
Na ₂ H ₂ PO ₄ · 12 H ₂ O	358.14 g/mol
Na ₂ HPO ₄ · 7 H ₂ O	268.06 g/mol
Na ₂ HPO ₄ · 2 H ₂ O	177.98 g/mol
Na ₂ HPO ₄	141.98 g/mol

3. Ammoniakpuffer ($pH = 10$; $I = 0.05$, $pK = 9.1$)

NH ₄ Cl:	53.49 g/mol
NH ₃ (25% wässrige Lösung)	14.3 mol/L

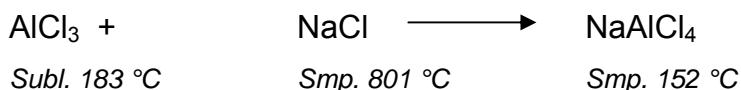
Entsorgung der eingesetzten Chemikalien

Die Lösung wird anschliessend verworfen. Bei der Herstellung unbedingt darauf achten, dass die Ammoniakverdunstungsverluste gering gehalten werden (Gefässe verschliessen!).

Versuch III.5

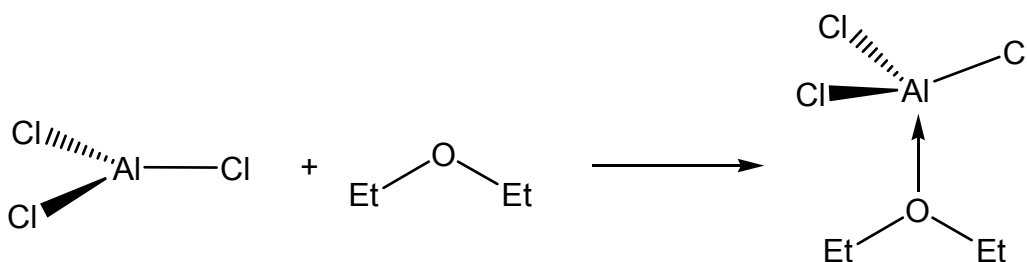
Aluminium(III)chlorid und Etherat

Aluminiumtrichlorid AlCl_3 vermag als Lewis-Säure einen Liganden mit einem freien Elektronenpaar zu koordinieren. Die Lewis-Base kann z.B. Cl^- sein. Der Umsatz mit NaCl



ist schon an Schmelz- und Sublimations-Punkten erkennbar.

Als Lewis-Base kann auch Diethylether $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ (Et_2O) dienen, von dem ein freies Elektronenpaar des Sauerstoffs an das Aluminiumatom gebunden wird:



Auf Aluminium stärker wirkende Lewis-Basen vermögen die bereits genannten zu verdrängen. Das Aluminiumchlorid-Etherat reagiert z.B. heftig mit Wasser unter Bildung des Aquokomplexes $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$. Dieser wiederum wird durch Fluorid F^- in AlF_6^{3-} , das Hexafluoroaluminat-Ion, verwandelt. Komplexbildungen sind eine etwas spezielle Form von Lewis-Säure-Base Reaktionen.

Vorgehen

In ein grosses RG gebe man zwei grosse Spatelspitzen rohes wasserfreies AlCl_3 . (Vorratsflasche **sofort** verschliessen) Man füge ca. 1/10 der AlCl_3 -Menge an NaCl zu. Das offene Ende des RG verschliesse man mit einem kleinen Glaswattebausch. Nun erhitze man in der gerade nichtleuchtenden Flamme des Gasbrenners das Substanzgemisch und sublimiere AlCl_3 langsam auf die kalten Glaswänden. Das NaCl dient zum Zurückhalten gewisser Verunreinigungen wie z.B. FeCl_3 . Das AlCl_3 kann durch Spuren organischer Verbindungen gelb gefärbt sein. Nach dem Erkalten kratze man das sublimierte AlCl_3 mit Hilfe eines leicht gebogenen Spatels ab. Das so

gereinigte AlCl_3 wird in ein weiteres RG transferiert und unter Kühlen unter dem Wasserhahn mit 1 - 2 Pipettchen Ether versetzt. Das AlCl_3 geht unter starker Erwärmung in Lösung. Diese Lösung transferiert man mit einem Pipettchen in einen kleinen Rundkolben, welcher dann direkt an die Vakuumpumpe angehängt wird um den überschüssigen Ether zu verdampfen. Zurück bleibt festes Aluminiumchlorid-etherat (Smp. 36°C). Der Ether im $\text{AlCl}_3(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ wird beim Einbringen der Substanz in Wasser in heftiger Reaktion durch H_2O Moleküle ersetzt.

Entsorgung der eingesetzten Chemikalien

Zu den Behältern, welche AlCl_3 enthalten, wird vorsichtig H_2O zugegeben und die erhaltenen Lösungen im entsprechenden Kanister für Metallsalze entsorgt.

Versuch III.6

pH-Werte von Salzlösungen

Salze reagieren unterschiedlich mit Wasser, d.h. Wasser kann Säure oder Base sein. Verschiedene Substanzen sollen in Wasser gelöst und der pH der Lösung bestimmt werden.

Vorgehen

Es soll je eine kleine Spatelspitze bzw. ein Tropfen der unten aufgelisteten Substanzen in ein kleines RG gegeben werden. Es soll je ca. 1 mL H_2O zugegeben werden. Der pH wird mit dem Indikatorpapier bestimmt.

Substanzen: NH_4Cl , CaO , FeCl_3 , $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, CuBr_2 , CH_3COONa , NaF , Na_2S ,
 Na_2SO_4 , NH_3 , Na_2CO_3 , AlCl_3 .

Anhand des beobachteten pH-Wertes soll entschieden werden ob, welche Salze als Basen oder Säuren mit Wasser reagieren. Stellen Sie die Reaktionsgleichungen auf.

Entsorgung der eingesetzten Chemikalien

Die Lösungen werden in den entsprechenden Kanister für saure oder basische Metallsalz entsorgt.

3. Experimente – Teil 2

Es sollen Konzentrationen von Säuren mittels Titration bestimmt werden. Dazu wird ein NaOH-Titer von bekannter Konzentration verwendet. Da NaOH jedoch hygroskopisch ist und sich Na_2CO_3 auf der Oberfläche bildet, muss die NaOH-Konzentration des Titers durch Titration mit einem Ur-titer bestimmt werden (siehe auch einleitendes Kapitel in diesem Skript!).

Versuch III.7

Titerherstellung

Im folgenden Versuch soll zur Durchführung von Titrations eine Säurelösung definierten Gehalts mit ca. 0.1 mol/L (H_3O^+) hergestellt werden, wobei der Zahlenwert der Konzentration möglichst genau bekannt sein muss. Wenn dies durch Wägung geschehen soll, benötigt man eine Substanz, die in formelgenauer Zusammensetzung mit hinreichender Reinheit erhältlich ist, nicht mit Luftbestandteilen reagiert und in wässriger Lösung stabil ist. Eine solche Substanz wird Ur-titer genannt. In unserem Fall soll die zweiprotonige Bernsteinsäure ($\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) diese Aufgabe übernehmen. Mit dem Ur-titer lässt sich in den Folgeexperimenten die Konzentration eines NaOH-Titers bestimmen, welcher für die Titration von Säuren gebraucht wird.

Vorgehen

Bernsteinsäure ($\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) wird möglichst genau auf der Analysenwaage eingewogen und im 500 mL Messkolben in möglichst wenig Wasser vollständig gelöst. Dann wird in mehreren Schritten (zwischen denen immer wieder durch Schütteln gemischt wird) bis zur Eichmarke aufgefüllt.

Mit dieser Säurelösung (Ur-titer) wird eine NaOH-Lösung mit ca. 0.1 mol/L „eingestellt“. D. h. die genaue Konzentration wird ermittelt, die bei der NaOH durch Wägen nicht zu erhalten ist. Die NaOH wird hergestellt, indem man in einem Becherglas etwas mehr als die berechnete Menge grob einwiegt, dann mit Wasser abspült (schnell!), um an der Oberfläche gebildetes Na_2CO_3 zu entfernen, das Washwasser verwirft und die abgewaschenen NaOH-Plätzchen in dest. Wasser auflöst. Diese Lösung wird in den 1 L Messkolben gegeben und bis zur Marke

aufgefüllt. Die Konzentration der NaOH-Lösung wird nun mittels Titration bestimmt. Als Indikator wird eine Phenolphthalein-Lösung gebraucht (ca. 0.1 % in Ethanol) die bei alkalischem pH von farblos nach rot wechselt. Die Titration soll mindestens zweimal gemacht werden.

Entsorgung der eingesetzten Chemikalien

Die NaOH-Lösung wird in den Folgeversuchen noch verwendet. Der Ur-titer kann verworfen werden.

Versuch III.8

Bestimmung von Essiggehalt in Speiseessig

Es soll die Essigsäurekonzentration in Speiseessig mittels Titration bestimmt werden. Einerseits soll der Äquivalenzpunkt anhand der pH-Kurve bestimmt werden, andererseits soll mit der Verwendung eines Indikators die Messung wiederholt werden.

Vorgehen

Aus Speiseessig wird mit einer Pipette genau 10 mL Essig entnommen und in einem 100 mL Messkolben mit dest. Wasser verdünnt. Für jede Messung werden 25 mL in einen Erlenmeyerkolben transferiert und bis zur 150 mL-Marke mit Wasser verdünnt.

1. Aufnahme der pH-Kurve

Die Messelektrode(n) des pH-Meters werden in den Erlenmeyer gestellt, wobei darauf zu achten ist, dass das Magnetstäbchen die Elektroden nicht berühren.

Titriert wird mit der ca. 0.1 M NaOH-Lösung aus dem obigen Versuch. Die Titer-Lösung wird in 1 mL Schritten zugegeben und der pH-Wert notiert. Im Sprungbereich werden die Schritte verkleinert. Es soll titriert werden bis der pH-Wert wieder einen konstanten Wert erreicht hat (pH ca. 12).

Auf einem Millimeterpapier wird die pH-Kurve aufgetragen (NaOH-Lösungsvolumen in mL auf der x-Achse und pH auf der y-Achse). Es soll der Äquivalenzpunkt bestimmt werden.

2. Wiederholung der Bestimmung mit Indikator

Ein passender Indikator für die zweite Titration kann mit Hilfe der pH-Kurve gewählt werden ($pK(\text{Indikator}) = \text{pH}(\text{Äquivalenzpunkt} \pm 1)$). pK-Werte von verschiedenen pH-Indikatoren sind im Anhang gegeben. Die Essigsäurebestimmung soll mindestens einmal mit einem Indikator gemacht werden. Man vergleiche die Resultate. Es soll die Menge Essigsäure in g pro 100 mL Speiseessig berechnet werden.

($d(\text{Essigsäure}) = 1.044 \text{ g/mL}$)

Entsorgung der eingesetzten Chemikalien

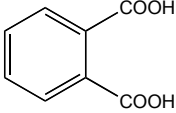
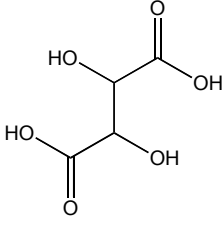
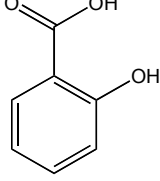
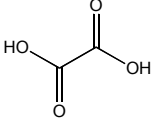
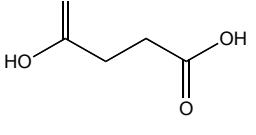
Die neutralen Lösungen werden verworfen.

Versuch III.9

Unbekannte Säure

Aus der Einwaage einer unbekanntenen Säure (Auswahl unten angegeben) und der Bestimmung der Anzahl Mole durch Titration einer NaOH-Titerlösung soll das Molgewicht der Säure und dadurch auch die Säure selbst bestimmt werden.

Auswahl an Säuren:

Phthalsäure		$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$	166.13 g/mol
Weinsäure		$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$	150.08 g/mol
Salicylsäure		$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3$	138.12 g/mol
Oxalsäure dihydrat		$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	126.06 g/mol
Bernsteinsäure		$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$	118.08 g/mol

Vorgehen

Ca. 0.1 g einer Probe einer unbekanntes Säure soll mit der Analysenwaage genau eingewogen werden. Die Probe wird in einem 100 mL Messkolben in ca. 50 mL Wasser gelöst. Es muss bei einigen Säure erhitzt werden. Ist die Säure vollständig gelöst, wird mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Für die Titration werden mindestens zwei Proben mit je einem Aliquot von 25 mL der Säurelösung hergestellt, die mit einer ca. 0.01 M NaOH-Lösung titriert werden. Die ca. 0.01 M Titerlösung wird durch Verdünnung aus der ca. 0.1 M Titerlösung aus den obigen Versuchen erhalten. Als Indikator kann z.B. Phenolphthalein oder Kresolrot verwendet werden. Aus der von der Titration verhaltenen Menge Säure und dem Gewicht der Einwaage soll das Molgewicht bestimmt berechnet werden. Achtung: Es gibt ein- und zweiprotonige Säuren!

Entsorgung der eingesetzten Chemikalien

Die neutralen Lösungen werden verworfen.