

---

# Säuren & Basen, analytische Verfahren

Jonathan Pagelsdorf



## Einige Vorbemerkungen

- Was habt ihr für einen Kurs belegt? LK, GK (mündl.)
- Folien und Materialien werden unter jedem Webinar zur Verfügung gestellt
- Schaut euch zur Kontrolle gerne die Themenübersicht an.



# Inhaltsübersicht

---

1. Was sind Säuren/ Basen (Brönsted)
2. Ionenprodukt des Wassers
3. Der pH-Wert
4. Stärke von Säuren und Basen
5. Berechnung des pH-Werts schwacher Säuren
6. pH- Titration
7. Beispielaufgaben
8. Leitfähigkeitstitation

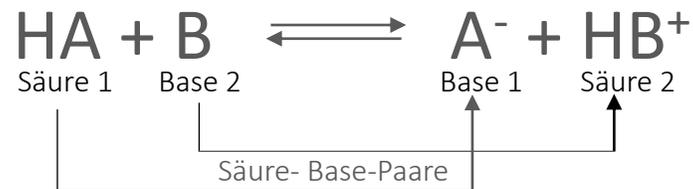


# 1. Was sind Säuren/ Basen

**Säuren:** Teilchen, die Protonen ( $H^+$ ) abgeben. (Donor)

**Base:** Teilchen, die Protonen ( $H^+$ ) aufnehmen. (Akzeptor)

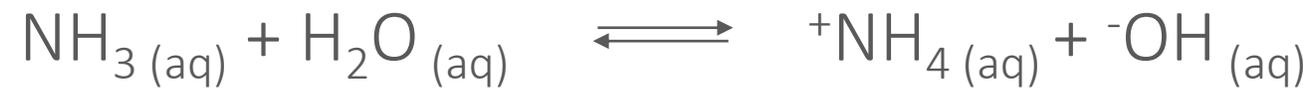
Ein Säure kann nur reagieren, wenn das Proton von einer Base aufgenommen wird.



Donor-Akzeptor-Prinzip heißt **Protolyse**.

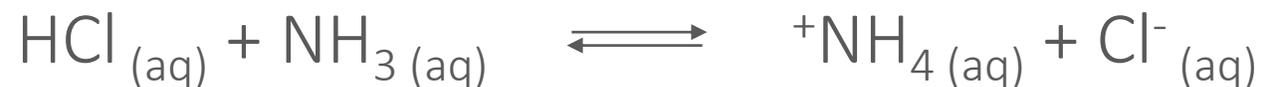
Starke Säuren haben schwache korrespondierende Basen und umgekehrt.

Säure-Base-Reaktionen sind **Gleichgewichtsreaktionen**.



Stoffe, die sowohl sauer, als auch basisch reagieren nennt man **Ampholyt**.

Nach Brönsted muss die Reaktion nicht zwangsläufig in Wasser ablaufen.





## 2. Autoprotolyse des Wassers



Aufstellen des MWG: 
$$K = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{}^{-}\text{OH})}{c^2(\text{H}_2\text{O})}$$

Da die Konzentrationsänderung des Wasser in Wasser durch die Rxn enorm gering ist (konstant), kann dieses mit **K** verrechnet werden.

$$K_w = c(\text{H}_3\text{O}^+) * c(\text{}^{-}\text{OH}) = 10^{-14} \text{ mol} * \text{l}^{-1}$$

Neutralisation ist exotherm:  $\Delta H^0 = -57\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \rightarrow$  Wärmebildung



## 3. Der pH-Wert

Der pH-Wert ist eine Angabe, wie sauer eine **Lösung** ist. Er ist ein Maß für die Konzentration der Oxonium-Ionen in einer Lösung.

Nicht verwechseln mit der Stärke einer Säure!

$$pH = -\log c(H_3O^+) \Leftrightarrow 10^{-pH} = c(H_3O^+)$$

entsprechendes gilt für den pOH- Wert:  $pOH = -\log c(^-OH)$

$$K_w = c(H_3O^+) * c(^-OH) = 10^{-14} \text{ mol} * \text{l}^{-1}$$

$$pK_w = \quad pH + pOH \quad \rightarrow \quad 14 = pH + pOH \text{ (logarithmische Schreibweise)}$$



## Beispiel

---

Cola Limonade hat einen pH- Wert von 2,5. Berechnen Sie die Konzentration der Oxonium- und der Hydroxid-Ionen.



## Beispiel

Cola Limonade hat einen pH- Wert von 2,5. Berechnen Sie die Konzentration der Oxonium- und der Hydroxid-Ionen.

geg.: pH = 2,5

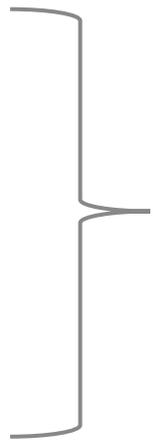
$$c(H_3O^+) = 10^{-\text{pH}}$$

$$c(H_3O^+) = 10^{-2,5} \text{ mol} * l^{-1} \approx 3,16 * 10^{-3} \text{ mol} * l^{-1}$$

$$\text{pOH} = 14 - \text{pH} \rightarrow \text{pOH} = 11,5$$

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

$$c(^-OH) = 10^{-11,5} \text{ mol} * l^{-1} \approx 3,16 * 10^{-12} \text{ mol} * l^{-1}$$


$$\approx 1 * 10^{-14} \text{ mol} * l^{-1}$$



## 4. Stärke von Säuren und Basen

Neben der Konzentration einer Säure bzw. Base spielt vor allem die **Lage des Protolysegleichgewichts** eine wichtige Rolle.

$$\text{pH (HCl bei } 0,1 \text{ mol} * \text{l}^{-1}\text{)} = 1$$

$$\text{pH (Essigsäure bei } 0,1 \text{ mol} * \text{l}^{-1}\text{)} = 2,88$$

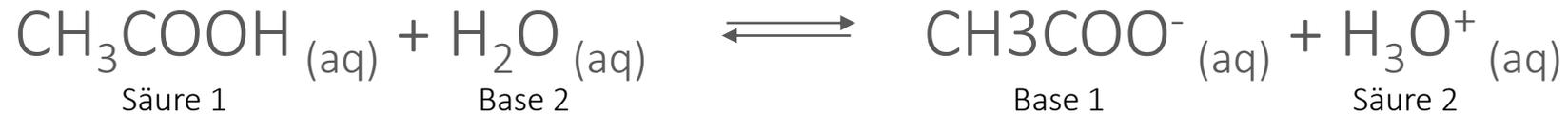
Bei sehr **starken Säuren** liegt das Gleichgewicht vollständig auf der Produktseite.  $\rightarrow c_0(\text{HCl}) = c(\text{H}_3\text{O}^+)$

$$\log c_0(\text{HCl}) = \text{pH}$$



## 4. Stärke von Säuren und Basen

Für die Bewertung der Lage des Gleichgewichtes wenden wir das MWG auf die Säure-Reaktion an:



$$K = \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-) * c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH}) * c(\text{H}_2\text{O})} \Leftrightarrow K_S = K * c(\text{H}_2\text{O}) = \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-) * c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}$$

$K_S$  ermöglicht Berechnungen zur Lage des Gleichgewichts bei unterschiedlichen Konzentrationen.

$K_S \rightarrow$  ein Maß für die Säurestärke. Je größer  $K_S$  desto saurer die Lösung



## 4. Stärke von Säuren und Basen

Wie beim pH-Wert gibt man meist den Logarithmus der  $K_S$  an, den **pK<sub>S</sub>-Wert**.

$$pK_S = -\log(K_S)$$

$$K_S(\text{CH}_3\text{COOH}) = 2,2 * 10^{-5} \text{ mol} * \text{l}^{-1} \quad [25^\circ\text{C}]$$

$$K_S(\text{HCl}) = 1 * 10^{10} \text{ mol} * \text{l}^{-1} \quad [25^\circ\text{C}]$$

$$pK_S(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,65$$

$$pK_S(\text{HCl}) = -10$$

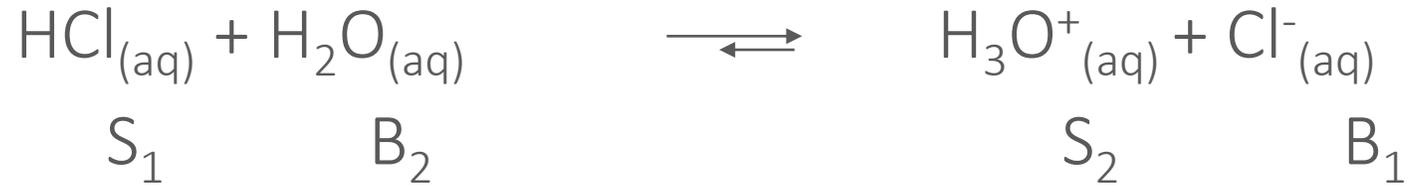
→ Je größer  $K_S$ , desto saurer

→ je kleiner  $pK_S$ , desto saurer

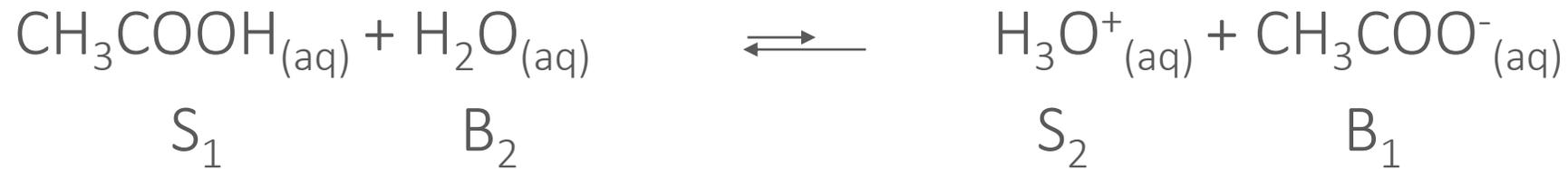


## 4. Stärke von Säuren und Basen

### Gleichgewichte von Säuren und Basen



$S_1$  ist stärker als  $S_2$ :  
 $B_2$  ist stärker als  $B_1$ : } Das Gleichgewicht liegt hier also auf der schwächeren Seite rechts



$S_1$  ist schwächer als  $S_2$ :  
 $B_2$  ist schwächer als  $B_1$ : } Das Gleichgewicht liegt hier also auf der schwächeren Seite links



## 5. Berechnung des pH-Werts schwacher Säuren

Der pH-Wert schwacher und mittelstarker Säuren ( $pK_s \geq 3$ ) kann über eine **Näherungsformel** bestimmt werden.

Aufgabe: Berechne den pH-Wert einer Lösung aus  
1g Ammoniumchlorid ( $pK_s = 9,3$ ) und 500 ml Wasser.



## 5. Berechnung des pH-Werts schwacher Säuren

Berechnung der Ausgangskonzentration:

$$\text{Geg.: } m(\text{NH}_4\text{Cl}) = 1\text{g} \quad M(\text{NH}_4\text{Cl}) = 53,3 \text{ g} * \text{mol}^{-1} \quad V = 0,5 \text{ l}$$

$$\text{Ges.: } n = ? \quad C_0 = ?$$



## 5. Berechnung des pH-Werts schwacher Säuren

Berechnung der Ausgangskonzentration:

$$\text{Geg.: } m(\text{NH}_4\text{Cl}) = 1\text{g} \quad M(\text{NH}_4\text{Cl}) = 53,3 \text{ g} * \text{mol}^{-1} \quad V = 0,5 \text{ l}$$

$$\text{Ges.: } n = ? \quad C_0 = ?$$

$$n = \frac{m}{M} = \frac{1\text{g}}{53,3 \text{ g} * \text{mol}^{-1}} = 0,019 \text{ mol}$$

$$c_0 = \frac{n}{V} = \frac{0,019 \text{ mol}}{0,5 \text{ l}} = 0,038 \text{ mol} * \text{l}^{-1}$$



## 5. Berechnung des pH-Werts schwacher Säuren

Berechnung des pH-Wertes:



$$K_S = \frac{c(\text{NH}_3) * c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c_0(^+\text{NH}_4)} \Leftrightarrow K_S = \frac{c^2(\text{H}_3\text{O}^+)}{c_0(^+\text{NH}_4)}$$

$$K_S * c_0(^+\text{NH}_4) = c^2(\text{H}_3\text{O}^+) \Leftrightarrow c(\text{H}_3\text{O}^+) = \sqrt{K_S * c_0(^+\text{NH}_4)}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} * (\text{p}K_S - \log(c_0(^+\text{NH}_4)))$$



## 5. Berechnung des pH-Werts schwacher Säuren

$$pH = \frac{1}{2} * (pK_S - \log(c_0(^+NH_4)))$$

$$pH = \frac{1}{2} * (9,3 - \log(0,038 \text{ mol} * l^{-1}))$$

$$pH = 5,36$$

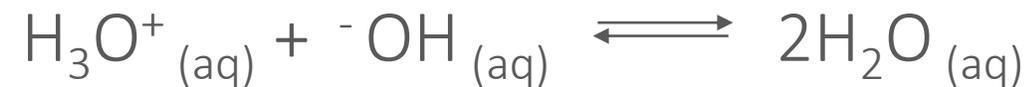
$$pH = \frac{1}{2} * [pK_S - \log(c_0(HA))]$$



## 6. pH- Titration

Quantitatives Verfahren zur Bestimmung der Stoffmenge oder Konzentration eines Stoffes in einer Lösung

Grundlage einer Säure-Base-Titration ist die Neutralisationsreaktion:

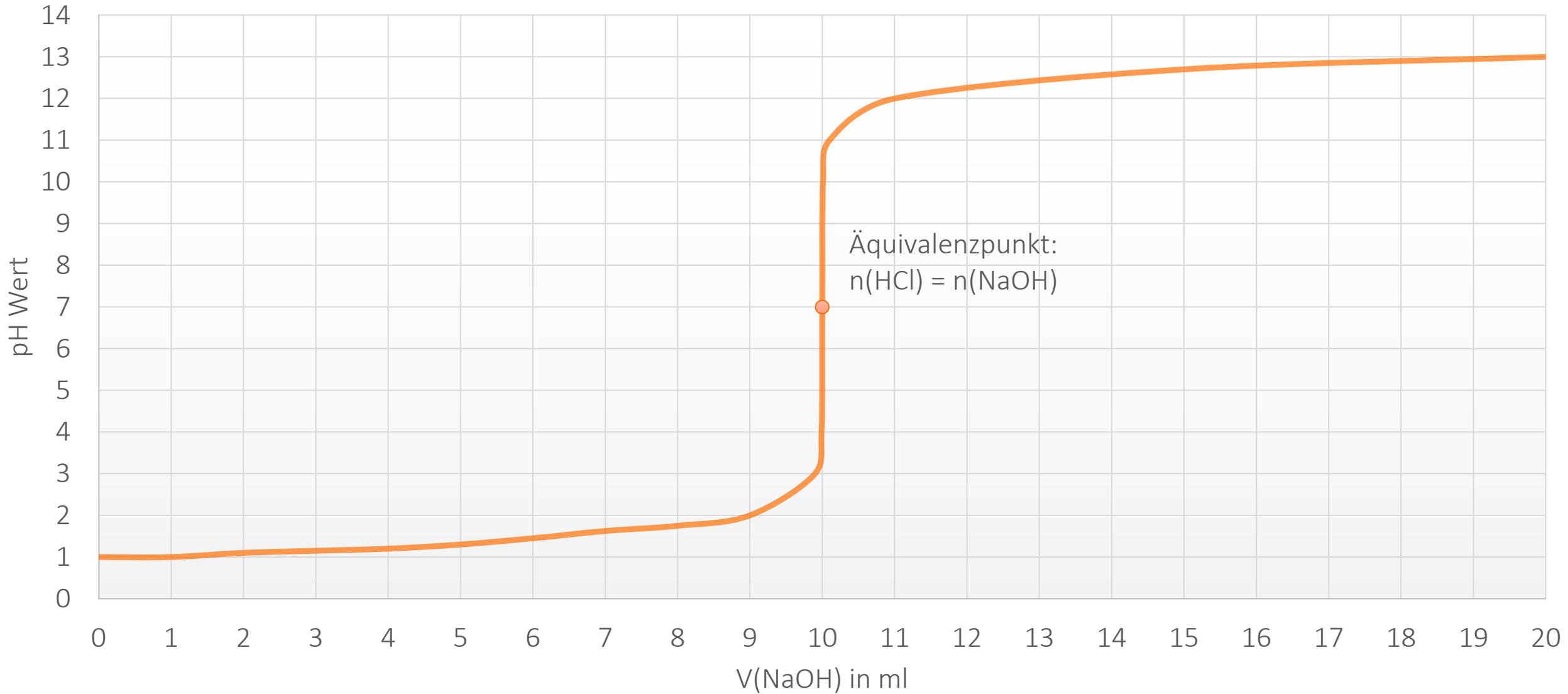


Neutralisationspunkt:  $n(\text{H}_3\text{O}^+) = n(^-\text{OH})$



## 6. pH- Titration – starke Säure mit starker Base

Titration von HCl mit NaOH





## 6. pH- Titration – starke Säure mit starker Base

Nur bei der Titration von starken Säuren mit starken Basen fallen der Äquivalenzpunkt und der Neutralpunkt zusammen, da diese vollständig dissoziieren.

Äquivalenzpunkt:  $n(\text{HA}) = n(\text{B})$

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



## 6. pH- Titration – starke Säure mit starker Base

Beispiel: Für die Titration von 50 ml NaOH wurden 30 ml HCl ( $0,1 \text{ mol} * \text{l}^{-1}$ ) benötigt. Berechnen Sie die Konzentration der NaOH.



Stoffmengenverhältnis:

$$\frac{n(\text{NaOH})}{n(\text{HCl})} = \frac{1}{1} \Rightarrow n(\text{NaOH}) = 1 * n(\text{HCl})$$



## 6. pH- Titration – starke Säure mit starker Base

Berechnung der Konzentration:

$$\underbrace{c(\text{NaOH}) * V(\text{NaOH})}_{n(\text{NaOH})} = \underbrace{c(\text{HCl}) * V(\text{HCl})}_{n(\text{HCl})}$$

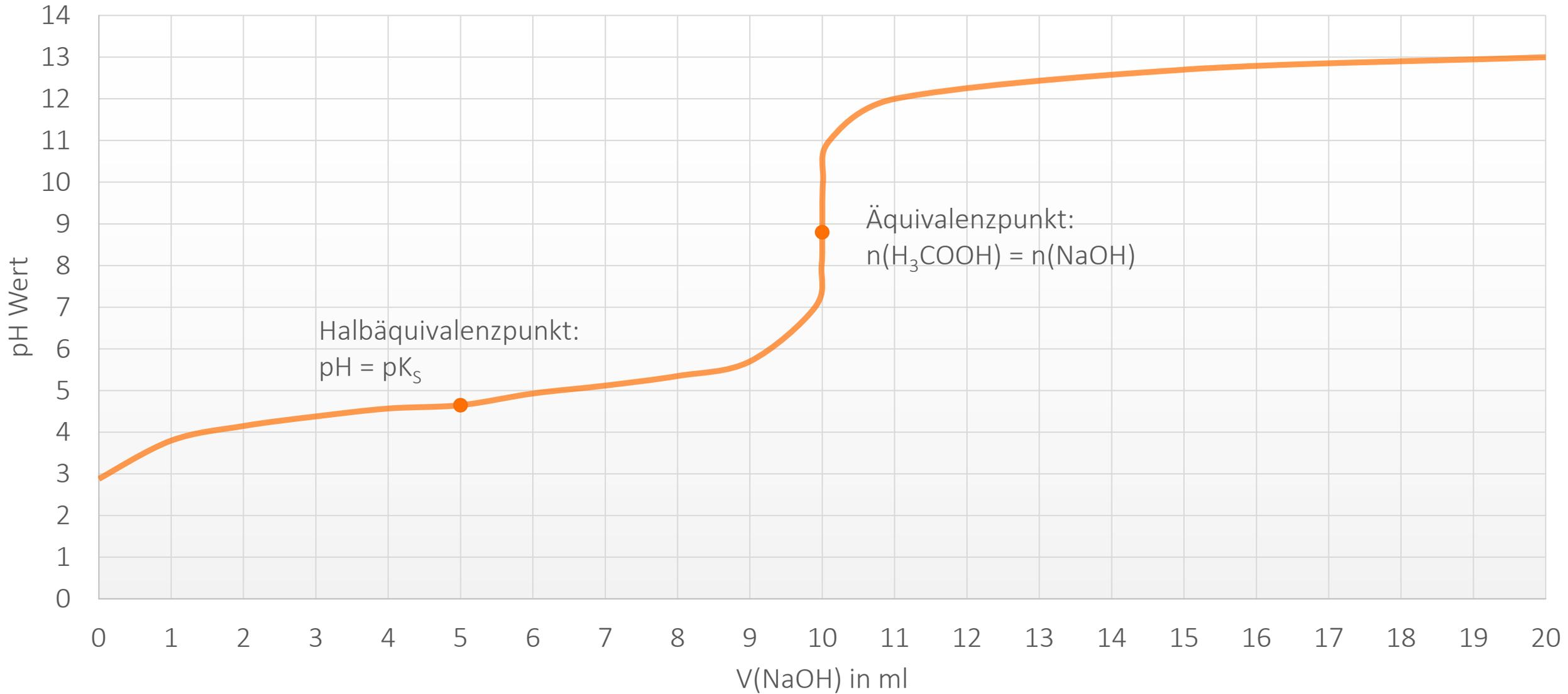
$$c(\text{NaOH}) = \frac{c(\text{HCl}) * V(\text{HCl})}{V(\text{NaOH})}$$

$$c(\text{NaOH}) = \frac{c(0,1\text{mol} * l^{-1}) * V(30\text{ml})}{V(50\text{ml})} = 0,06\text{mol} * l^{-1}$$



## 6. pH- Titration – schwache Säure mit starker Base

Titration von  $\text{H}_3\text{COOH}$  mit  $\text{NaOH}$





## 6. pH- Titration – schwache Säure mit starker Base



Der pH-Wert liegt oberhalb von 7, da die korrespondierende Base ( $\text{Ac}^-$ ) in wässriger Lösung Hydroxid-Ionen bildet.

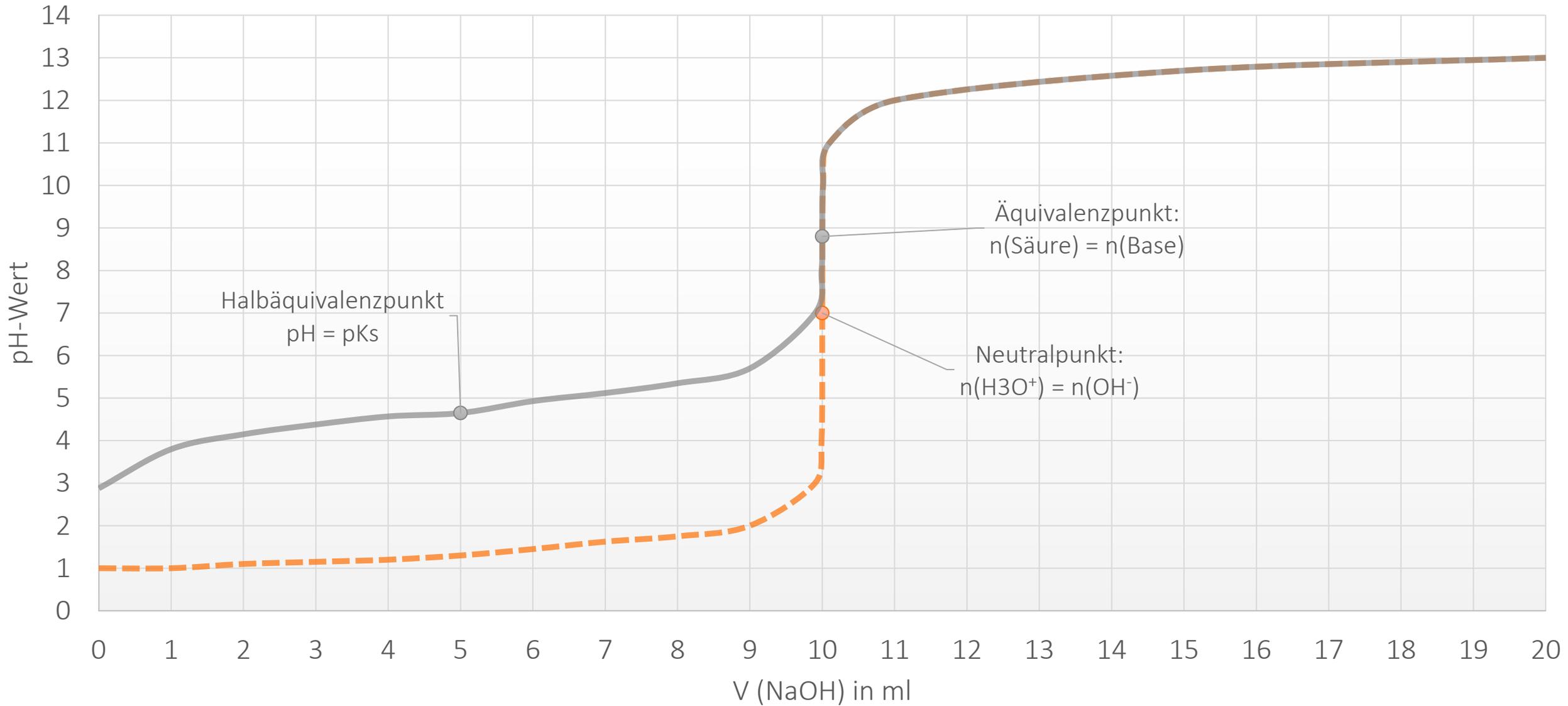
Äquivalenzpunkt ist da, wo die ganze Säure „verbraucht“ ist.

Äquivalenzpunkt  $\triangleq$  pH- Wert einer Na-Acetat-Lösung ( $\text{pH} \approx 8,9$ )



# 6. pH- Titration

Titration curves in comparison





## 7. Beispielaufgaben

### Citronensäure in Lebensmitteln und Zahngesundheit

1. **Skizzieren** Sie einen beschrifteten Versuchsaufbau zur Titration des Eistees. **Berechnen** Sie unter Angabe einer Reaktionsgleichung für die bei der Titration ablaufende Reaktion die **Konzentration** der Citronensäure im untersuchten Eistee unter der vereinfachenden Annahme, dass Citronensäure als einzige Säure vorliegt. **Vergleichen** Sie das **Ergebnis** mit der Herstellerangabe. (20 Punkte)

Citronensäure ist als Zusatzstoff für Lebensmittel zugelassen. Ein Volumen von  $V = 100 \text{ mL}$  eines handelsüblichen Eistees enthält laut Herstellerangaben etwa 250 mg Citronensäure und 8 g Zucker. In einem Versuch wurde der Citronensäuregehalt von Eistee bestimmt.

#### Versuch 1:

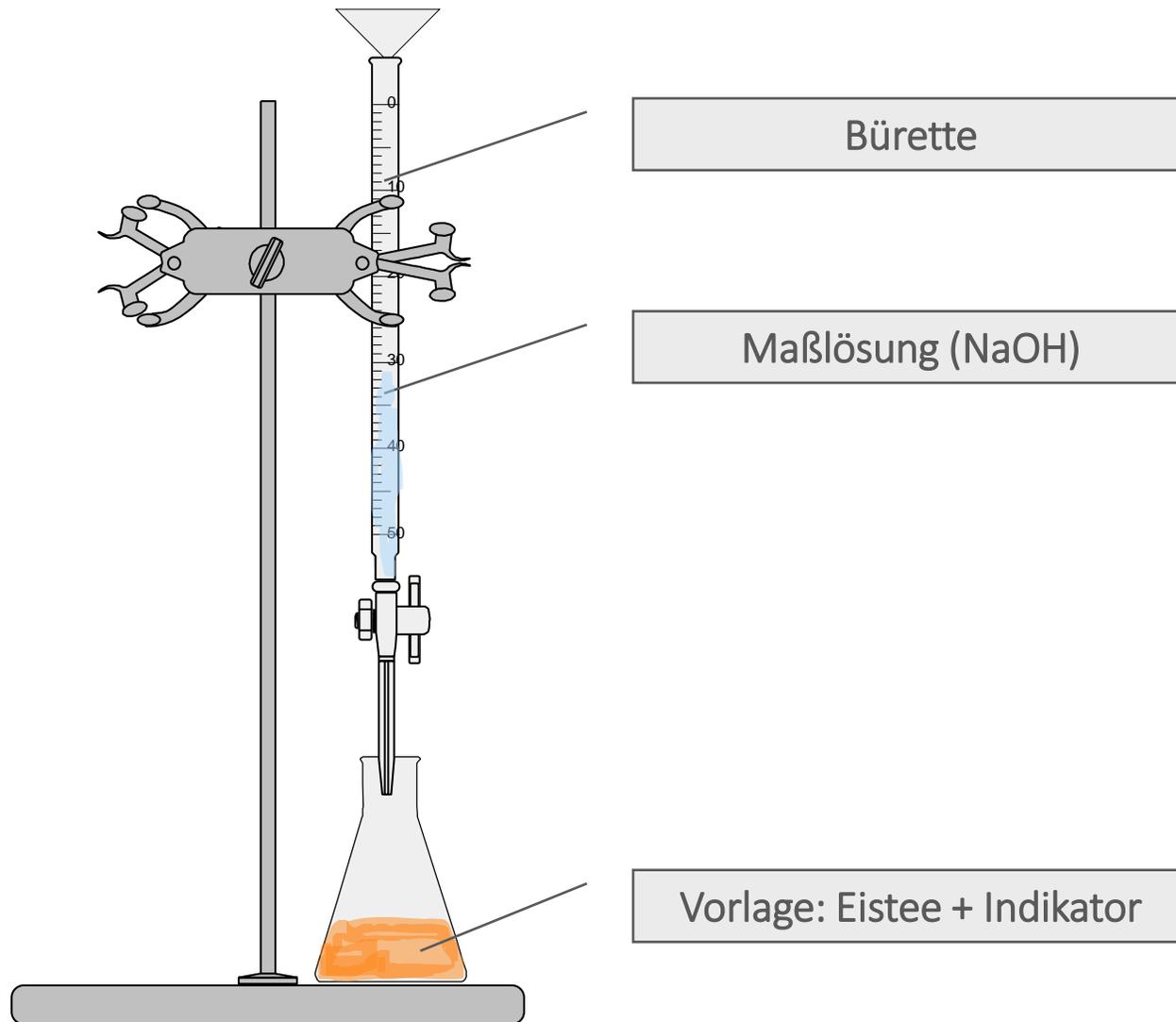
Ein Volumen von  $V = 10 \text{ mL}$  Eistee wurde mit destilliertem Wasser **auf ca. 100 mL aufgefüllt**, mit einem Indikator versetzt und mit **Natronlauge ( $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/L}$ )** vollständig titriert.

Es wurden  $V(\text{NaOH}) = 3,5 \text{ mL}$  **Natronlauge** bis zum Farbumschlag verbraucht.

$$M(\text{H}_3\text{Cit}) = 192,13 \text{ g/mol}$$

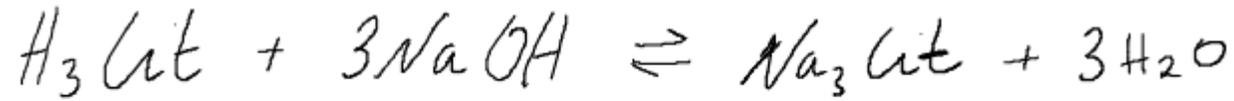


## 7. Beispielaufgaben





## 7. Beispielaufgaben



Äquivalenzpunkt:

$$n(\text{H}_3\text{Cit}) : n(\text{NaOH}) = 1 : 3$$

$$n(\text{H}_3\text{Cit}) = \frac{1}{3} \cdot n(\text{NaOH})$$

$$n(\text{H}_3\text{Cit}) = \frac{1}{3} \cdot c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})$$

$$n(\text{H}_3\text{Cit}) = \frac{1}{3} \cdot 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot 0,0035 \text{l}$$

$$n(\text{H}_3\text{Cit}) = 1,17 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$m = M \cdot n$$

$$m = 192,13 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 1,17 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$m = 0,0225 \text{ g} = 22,5 \text{ mg}$$

$$\downarrow \frac{1}{10} V$$

laut Titration haben 100 ml ET 225 mg



## 7. Beispielaufgaben

2. Erläutern Sie anhand der Säure-Base-Theorie nach Brönsted die Reaktion von Citronensäure mit Wasser für die erste Protolysstufe. Erläutern Sie das Protolysediagramm der Citronensäure bei den pH-Werten 2, 4, 6 und 8. Begründen Sie, welche der angegebenen Indikatoren zur Titration bei Versuch 1 geeignet sind. (18 Punkte)

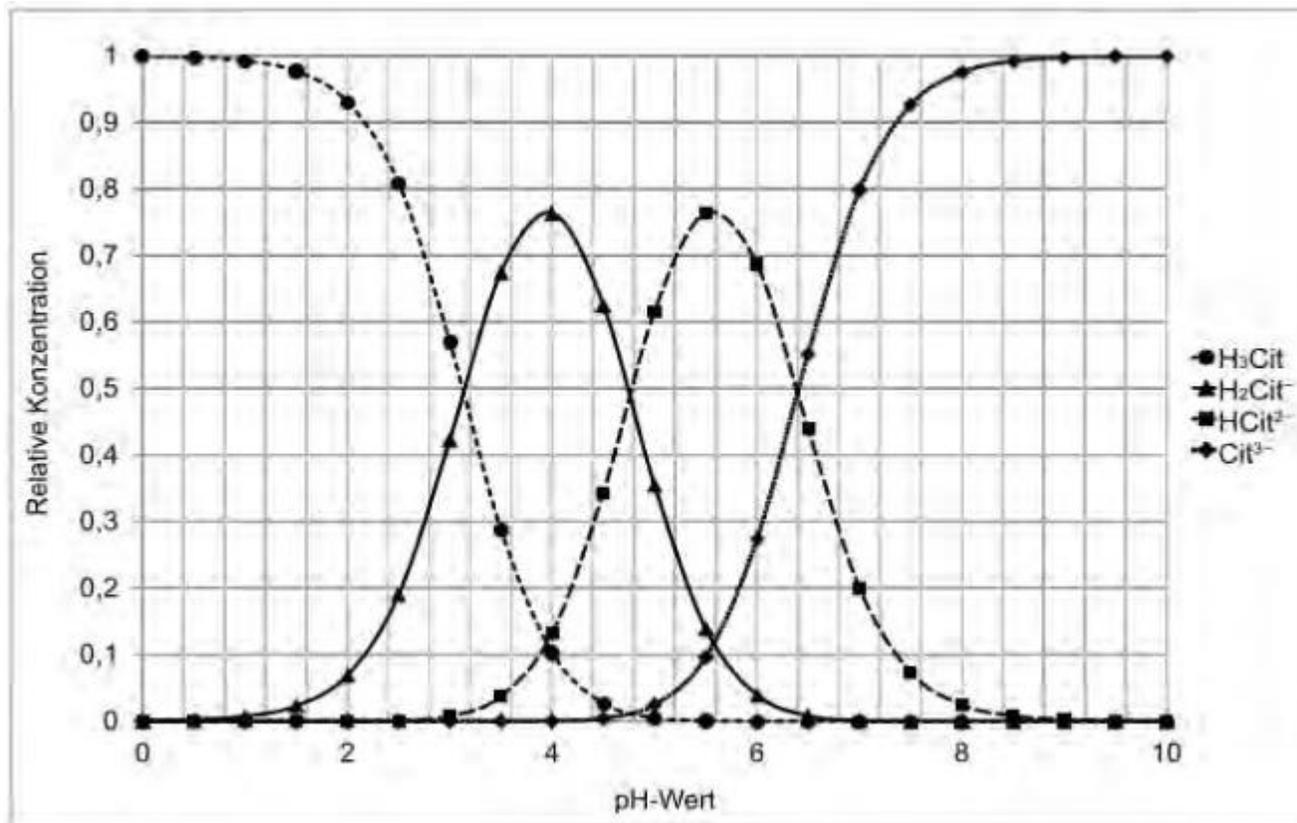
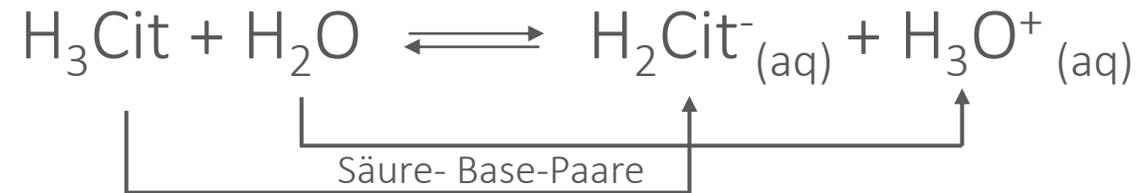


Tabelle: Farbumschlag und Umschlagbereiche ausgewählter Indikatoren

Indikator	Farbumschlag	pH-Bereich
Methylorange	rot-orangegelb	3,1 – 4,4
Methylrot	rot-gelb	4,4 – 6,2
Bromthymolblau	gelb-blau	6,0 – 7,6
Thymolblau (Base)	gelb-blau	8,0 – 9,6
Phenolphthalein	farblos-rot	8,2 – 10,0



## 7. Beispielaufgaben



- $\text{H}_3\text{Cit}$  : Säure<sub>1</sub> ( $\text{H}^+$  - Donator)
- $\text{H}_2\text{Cit}^-_{(\text{aq})}$  : korrespondierende Base<sub>1</sub>
- $\text{H}_2\text{O}$  : Base<sub>1</sub> ( $\text{H}^+$  - Akzeptor)
- $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$  : korrespondierende Säure<sub>2</sub>



## 7. Beispielaufgaben

- pH=2: - überwiegend unprotolysierte  $\text{H}_3\text{Cit}$  vor ca.92%, nur ein geringer Teil ca 8% ist zu  $\text{H}_2\text{Cit}^-$  protolysiert.
- pH=4: - es liegt die max. Konzentration an  $\text{H}_2\text{Cit}^-$  vor ca.76%. Der Anteil an unprotolysierter  $\text{H}_3\text{Cit}$  ist auf ca. 12% gesunken, ein ebenso größer Anteil liegt schon als vor  $\text{HCit}^{2-}$ .
- pH=6: -  $\text{H}_3\text{Cit}$  ist vollständig protolysiert, es liegt auch nur noch ein geringer Anteil an  $\text{H}_2\text{Cit}^-$  vor. Größtenteils (70%) als liegt  $\text{HCit}^{2-}$  vor sowie  $\text{Cit}^{3-}$  in einer relativen Konzentration von 27%
- pH=8: - die Säure ist nahezu vollständig protolysiert. Es liegen zu 98% nur noch Citrat-Ionen vor.  
→ erst ab pH=8 vollständig protolysiert, daher Phenolphthalein oder Thymolblau



## 7. Beispielaufgaben

3. Geben Sie Reaktionsgleichungen für die ablaufenden Reaktionen im Versuch 2 an. Erklären Sie unter Berücksichtigung des Protolysediagramms und der  $pK_S$ -Werte der Citronensäure, in welchen Protolysestufen die Citronensäure des Bonbons im Versuch 2 nach Zugabe von  $V(\text{NaHCO}_3) = 20 \text{ mL}$  überwiegend vorliegt. (16 Punkte)

### Versuch 2:

Verschiedene Volumina Natriumhydrogencarbonat-Lösung ( $c(\text{NaHCO}_3) = 20 \text{ mmol/L}$ ) wurden mit jeweils einem citronensäurehaltigen Bonbon versetzt. Nach dem Auflösen des Bonbons unter Gasentwicklung wurde der pH-Wert gemessen.

Ergebnis:

$V(\text{NaHCO}_3)$	20 mL	40 mL	60 mL
pH-Wert der Lösung nach Auflösen eines citronensäurehaltigen Bonbons	3,70	5,28	6,01

$pK_S$ -Werte der Citronensäure:  $pK_{S1} = 3,1$ ;  $pK_{S2} = 4,8$ ;  $pK_{S3} = 6,4$



## 7. Beispielaufgaben



- der pH-Wert der dsg. für  $V=20\text{ml}$  beträgt 3,7
- der  $\text{pK}_{s1}$  der Citronensäure beträgt 3,1
- $\Rightarrow$  bei  $\text{pK}_{s1} = \text{pH}$   $n(\text{Cit}) = n(\text{H}_2\text{Cit}^-)$  (siehe Diagramm)
- bei  $\text{pH}=3,7$  liegt also deutlich mehr  $\text{H}_2\text{Cit}^-$  vor als  $\text{H}_3\text{Cit}$  ca. 0,73 : 0,2
- der  $\text{pK}_{s2}$  der Citronensäure beträgt 4,8  $\Rightarrow$  bei  $\text{pH}=3,7$  protoniert das  $\text{H}_2\text{Cit}^-$  nur zu geringem Teil.



## 7. Beispielaufgaben

4. Erläutern Sie, welche Auswirkung das Kauen eines citronensäurehaltigen Fruchtgummis auf den pH-Wert des Speichels sowie auf das Hydroxylapatit des Zahnschmelzes hat. Begründen Sie, warum ein geringer pH-Wert der Zahnpasten die Fluorapatitbildung begünstigt. (12 Punkte)

Zucker- und citronensäurehaltige Getränke können die Bildung von Karies fördern. Zahnschmelz besteht weitgehend aus Hydroxylapatit,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ , der härtesten Substanz unseres Körpers, die aber durch Säuren angegriffen werden kann. Bei pH-Werten des Speichels von  $\text{pH} < 5,5$  kann Zahnschmelz angelöst werden, wobei Calcium- und Hydrogenphosphat-Ionen in Lösung gehen:



Zur Härtung von Zahnschmelz enthalten viele Zahnpasten Fluorid-Ionen. Diese können in den Zahnschmelz eingebaut werden, es entsteht Fluorapatit:



Viele Fluorid-Ionen-haltige Zahnpasten haben einen pH-Wert kleiner als 7, die Fluorapatitbildung kann dadurch begünstigt werden.



## 7. Beispielaufgaben

- Durch das Kauen von Citronensäure haltigen Fruchtgummis wird ein Teil der Citronensäure im Speichel gelöst, sodass der pH-Wert des Speichel sinkt. Dies hat zu Folge, dass das Hydroxylapatit durch die  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen aufgelöst wird.
- Ein geringer pH-Wert in der Zahnpasta begünstigt die Fluorapatit-Bildung, da die im sauren Milieu vorkommenden  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen die bei der Fluorapatit-Bildung entstehenden  $\text{OH}^-$ -Ionen neutralisieren und so sich das chemische Gleichgewicht nach recht zum Fluorapatit hin verschiebt.



## 8. Leitfähigkeitstitation

Elektrische Leitfähigkeit hängt nicht nur von der Konzentration der Ionen ab, sondern auch von ihrer Beweglichkeit.

	mS * cm <sup>-1</sup>
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	32,7
<sup>-</sup> OH	18,0
K <sup>+</sup>	6,5
Cl <sup>-</sup>	6,4
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	6,1
Na <sup>+</sup>	4,3

Bessere Leitfähigkeit, da Ladungstransport über Wasserstoffbrücken-bindungen stattfinden kann.

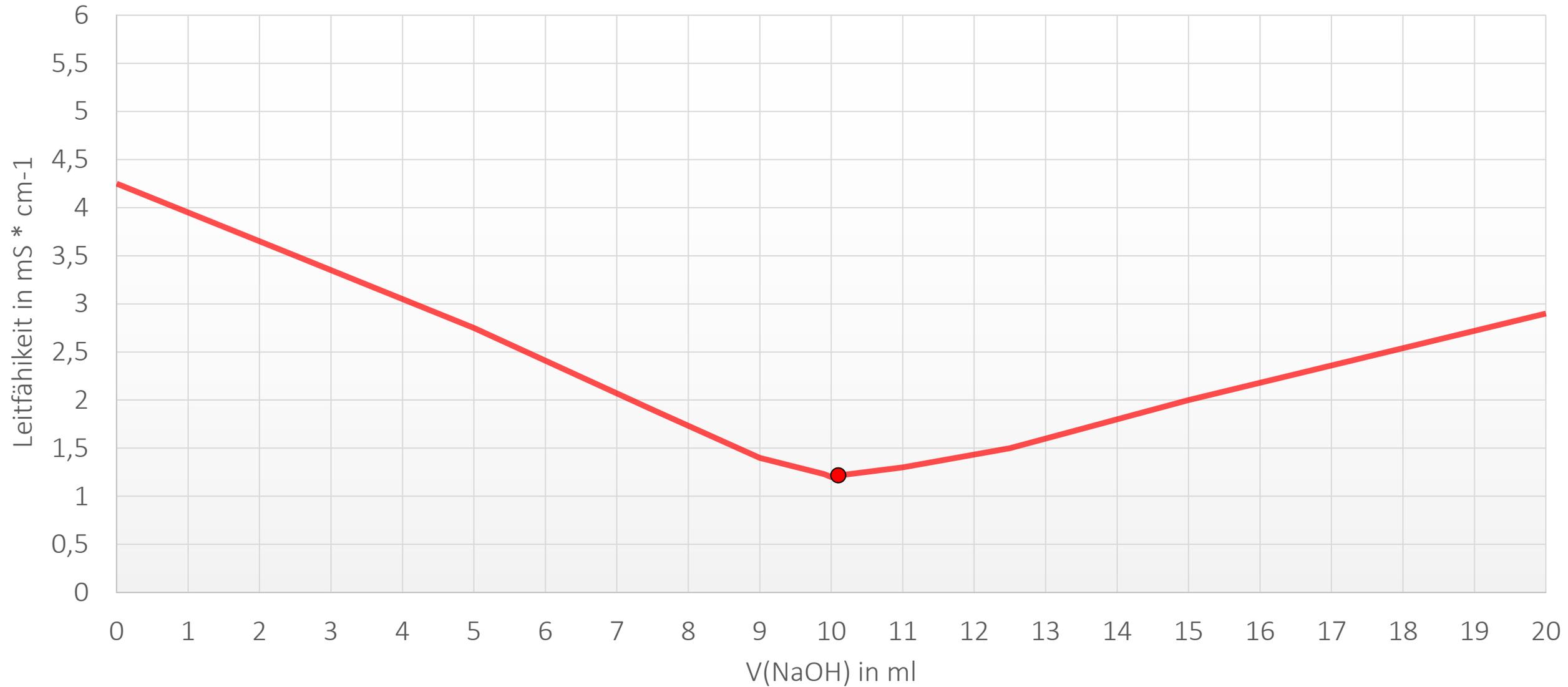
Der Minimalwert der Kurve liegt am Äquivalenzpunkt, wenn alle H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>-Ionen verbraucht sind.

Die Kurve steigt wieder an, wenn ein Überschuss an NaOH vorhanden ist.



## 8. Leitfähigkeitstiteration

Titration von HCl mit NaOH





Fragen ?

---

**Viel Erfolg**

&

Danke fürs Zuhören