
Säuren & Basen, analytische Verfahren

Jonathan Pagelsdorf



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

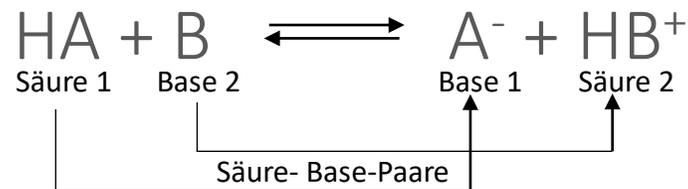


1. Was sind Säuren/ Basen

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

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

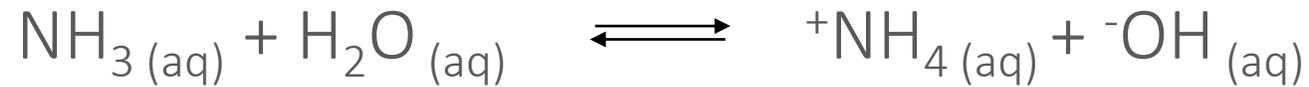
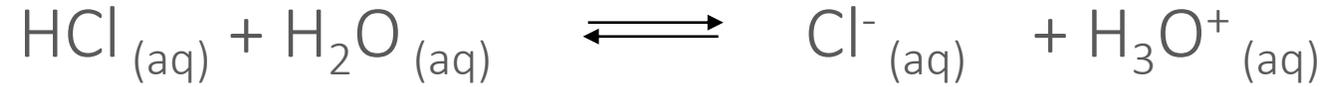
Ein Säure kann nur reagieren, wenn das Proton von einer Base aufgenommen wird.



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

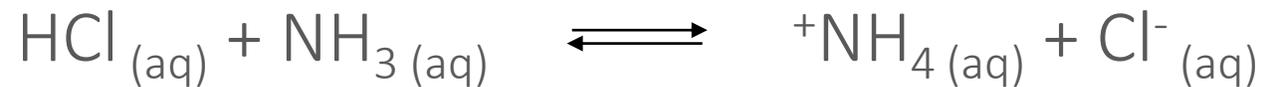
Starke Säuren haben schwache korrespondierende Basen und umgekehrt.

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.

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

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

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

$$pK_w = \quad pH + pOH \quad \rightarrow \quad 14 = pH + pOH$$



Beispiel

Saurer Regen hat einen pH- Wert von 4,2. Berechnen Sie die Konzentration der Oxonium- und der Hydroxid-Ionen.

Beispiel

Saurer Regen hat einen pH- Wert von 4,2. Berechnen Sie die Konzentration der Oxonium- und der Hydroxid-Ionen.

geg.: pH = 4,2

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

$$c(H_3O^+) = 10^{-4,2} \text{ mol} * l^{-1} \approx 6,31 * 10^{-5} \text{ mol} * l^{-1}$$

$$\text{pOH} = 14 - \text{pH} \rightarrow \text{pOH} = 9,8$$

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

$$c(^-OH) = 10^{-9,8} \text{ mol} * l^{-1} \approx 1,58 * 10^{-10} \text{ mol} * l^{-1}$$


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



4. Stärke von Säuren und Basen

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

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

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

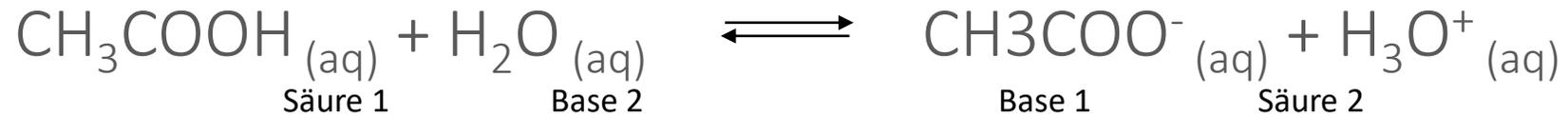
Bei sehr **starken Säuren** liegt das Gleichgewicht vollständig auf der Produktseite. $\rightarrow c_0(\text{HCl}) = c(\text{H}_3\text{O}^+)$

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



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_S-Wert**.

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

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

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

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

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

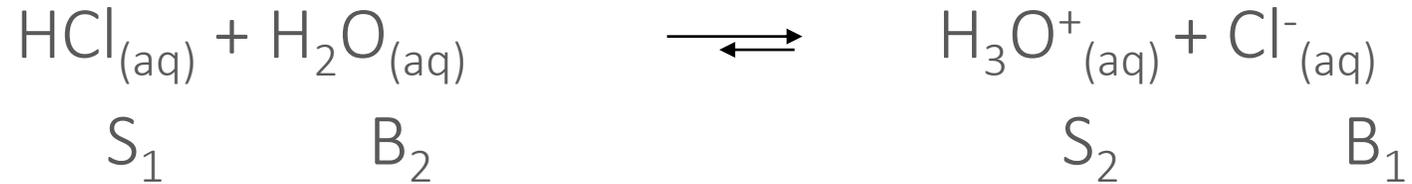
→ Je größer K_S , desto saurer

→ je kleiner pK_S , desto saurer

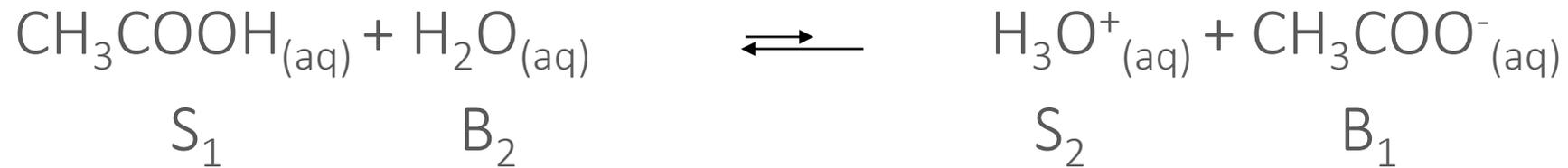


4. Stärke von Säuren und Basen

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:

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

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

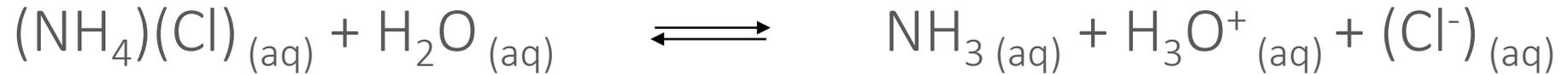
$$n = \frac{m}{M} = \frac{1\text{g}}{53,3 \text{ g} * \text{mol}^{-1}} = 0,019 \text{ mol}$$

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



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

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

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

$$pH = 5,36$$

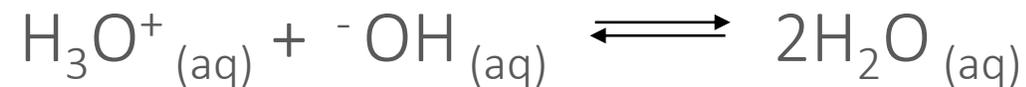
$$pH = \frac{1}{2} * [pK_S - \log(c_0(HA))]$$



6. pH-Titration

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

Grundlage einer Säure-Base-Titration ist die Neutralisationsreaktion:

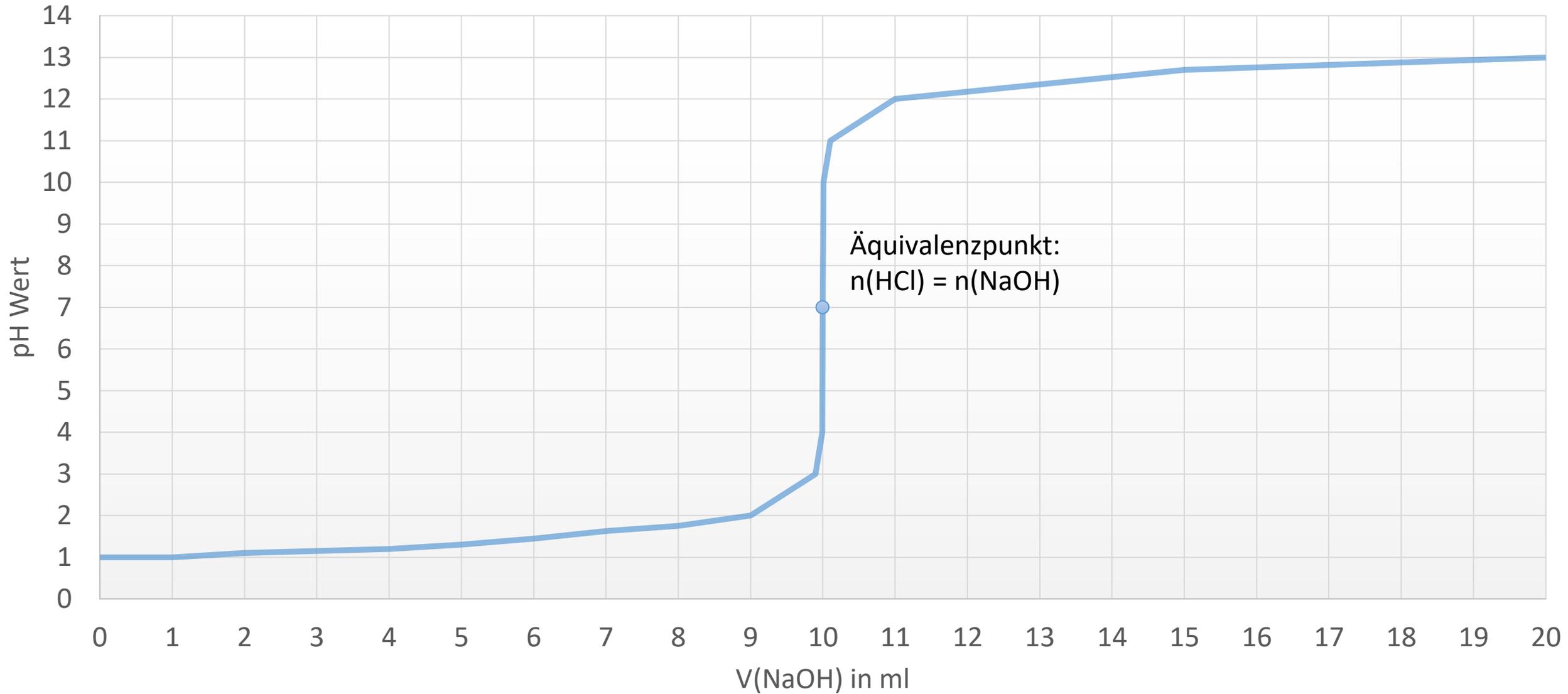


Neutralisationspunkt: $n(\text{H}_3\text{O}^+) = n(\text{}^-\text{OH})$



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.

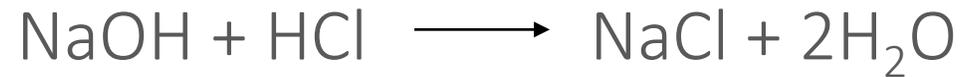
Äquivalenzpunkt: $n(\text{HA}) = n(\text{B})$

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:

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

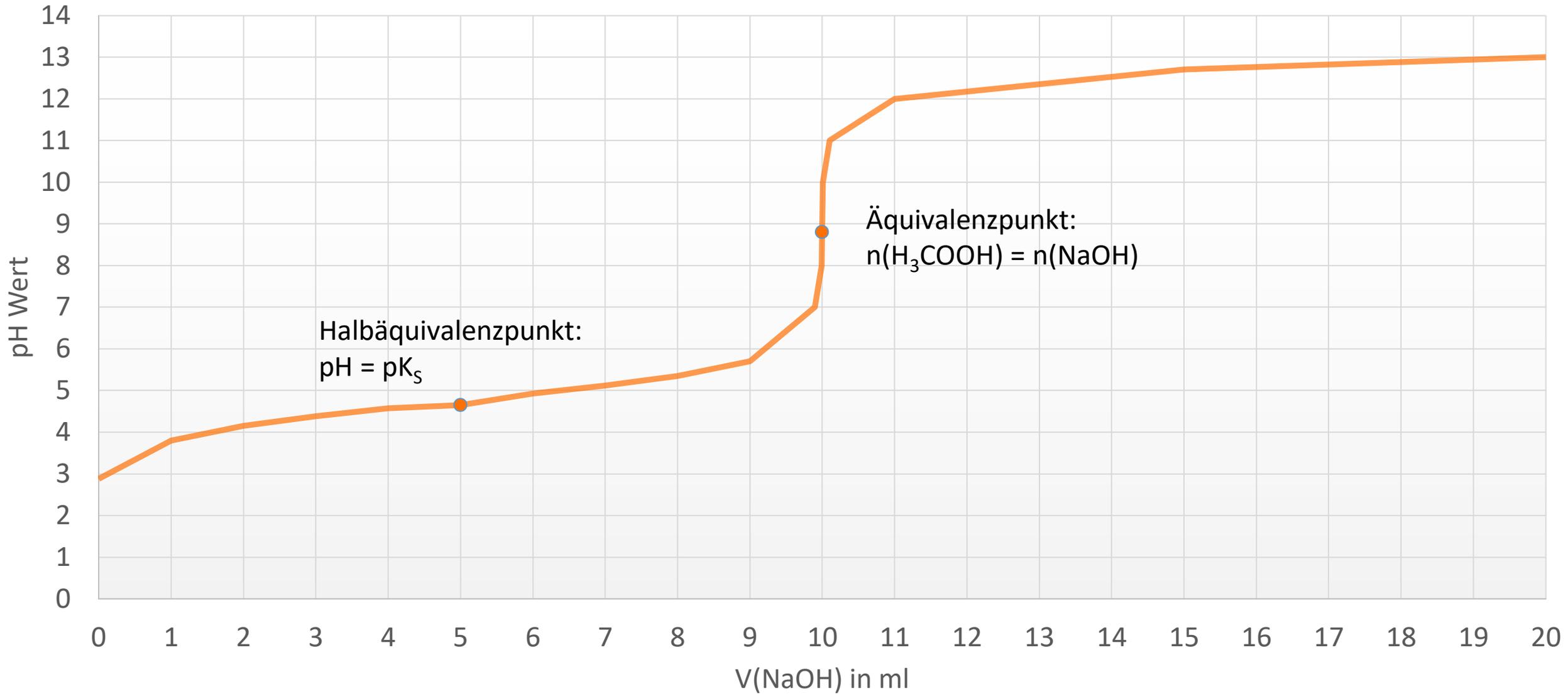
$$c(\text{NaOH}) = \frac{c(\text{HCl}) * V(\text{HCl})}{V(\text{NaOH})}$$

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



6. pH- Titration – schwache Säure mit starker Base

Titration von H_3COOH mit NaOH





6. pH- Titration – schwache Säure mit starker Base



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

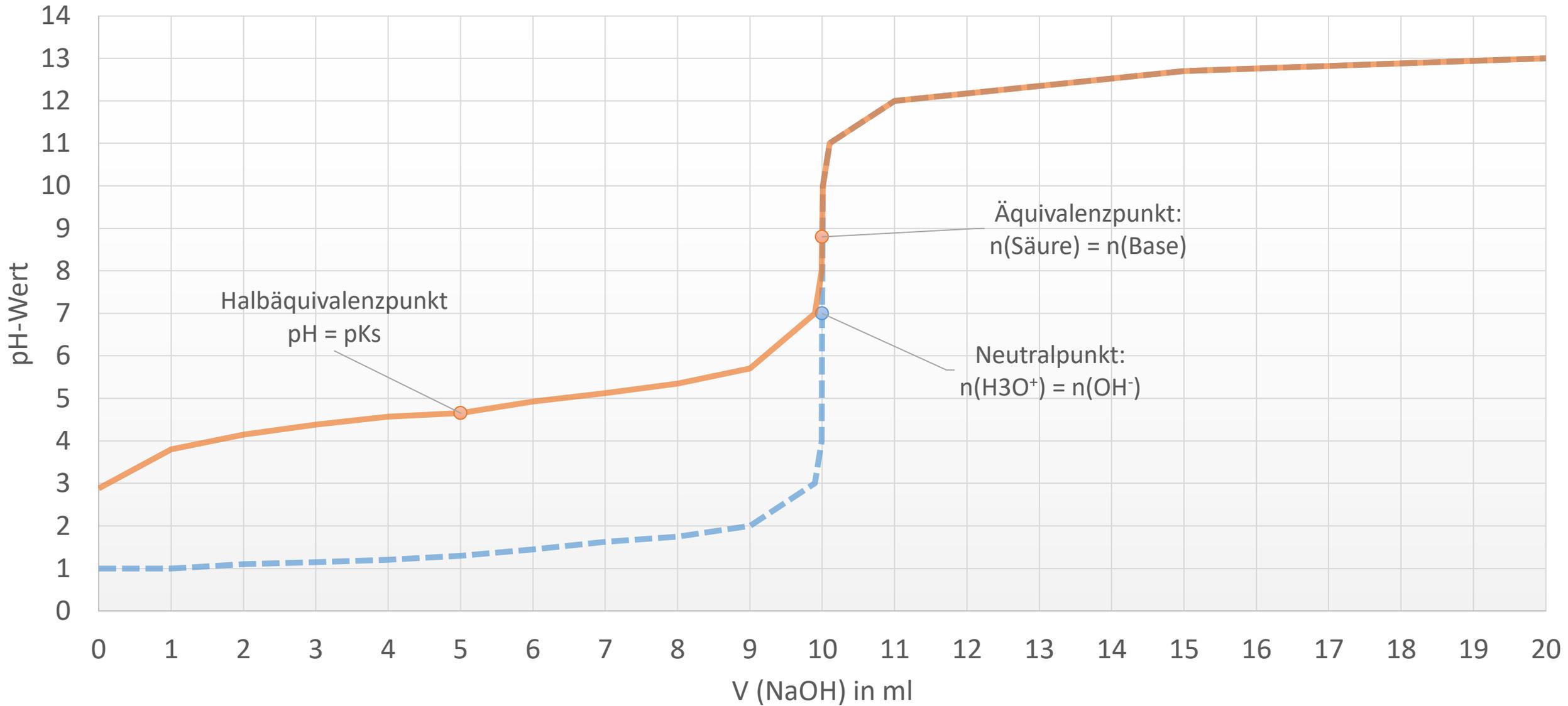
Äquivalenzpunkt ist da, wo die ganze Säure „verbraucht“ ist.

Der pH-Wert des Äquivalenzpunktes \triangleq pH- Wert einer Na-Acetat-Lösung



6. pH-Titration

Titrationkurven im Vergleich





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:

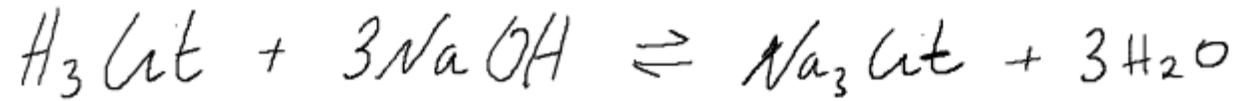
Ein Volumen von $V = 10 \text{ mL}$ Eistee wurde mit destilliertem Wasser **auf ca. 100 mL aufgefüllt**, mit einem Indikator versetzt und mit **Natronlauge ($c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/L}$)** vollständig titriert.

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



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)

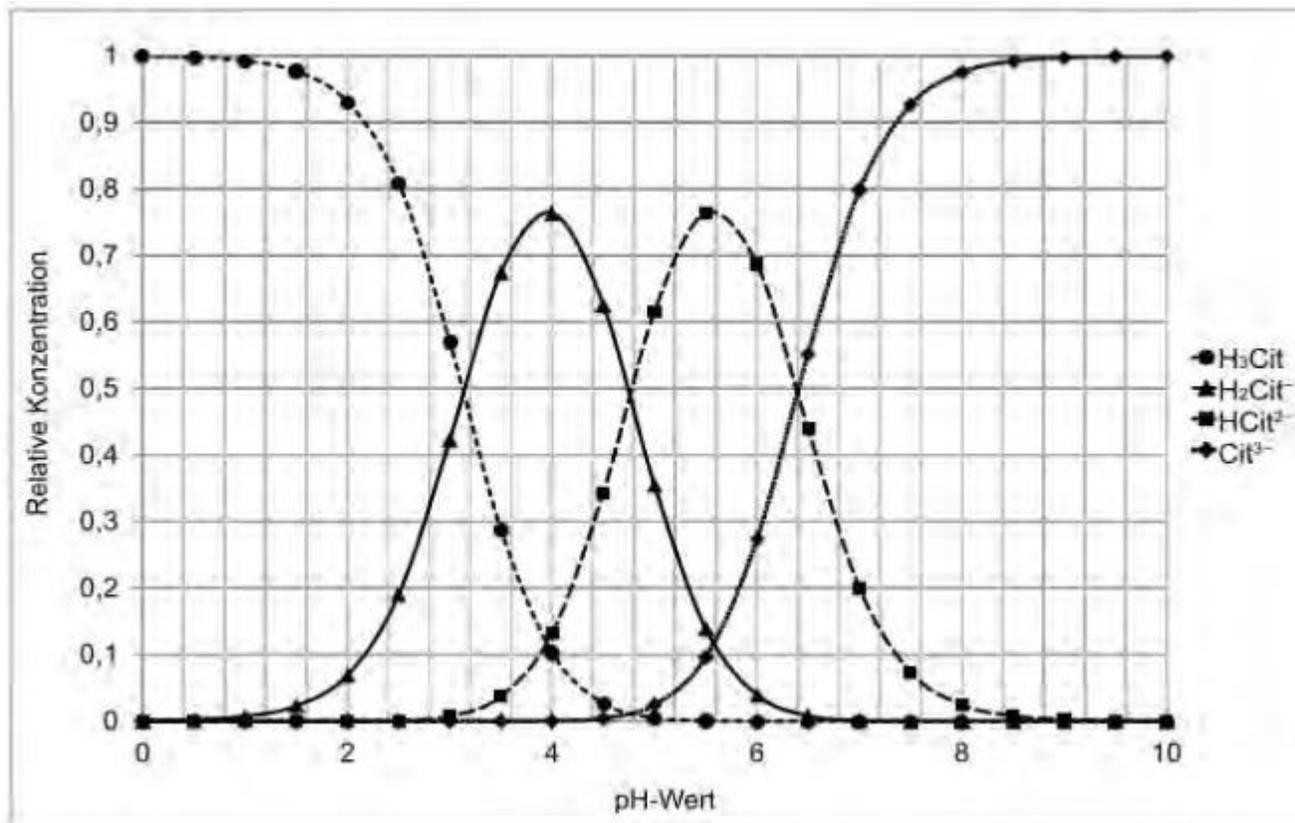


Tabelle: Farbumschlag und Umschlagbereiche ausgewählter Indikatoren

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

- pH=2: - überwiegend unprotolysierte H_3Cit vor ca.92%, nur ein geringer Teil ca 8% ist zu H_2Cit^- protolysiert.
- pH=4: - es liegt die max. Konzentration an H_2Cit^- vor ca.76%. Der Anteil an unprotolysierter H_3Cit ist auf ca. 12% gesunken, ein ebenso größer Anteil liegt schon als vor HCit^{2-} .
- pH=6: - H_3Cit ist vollständig protolysiert, es liegt auch nur noch ein geringer Anteil an H_2Cit^- vor. Größtenteils (70%) als liegt HCit^{2-} vor sowie 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 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 H_2Cit^- vor als H_3Cit ca. 0,73 : 0,2
- der pK_{s2} der Citronensäure beträgt 4,8 \Rightarrow bei $\text{pH}=3,7$ protoniert das H_2Cit^- nur zu geringem Teil.



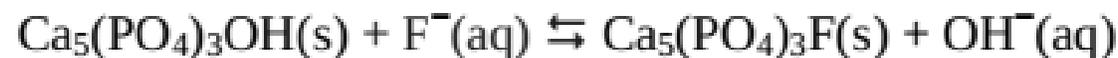
7. Beispielaufgaben

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 H_3O^+ -Ionen aufgelöst wird.
- Ein geringer pH-Wert in der Zahnpasta begünstigt die Fluorapatit-Bildung, da die im sauren Milieu vorkommenden H_3O^+ -Ionen die bei der Fluorapatit-Bildung entstehenden 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 ⁻¹
H ₃ O ⁺	32,7
⁻ OH	18,0
K ⁺	6,5
Cl ⁻	6,4
NO ₃ ⁻	6,1
Na ⁺	4,3

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

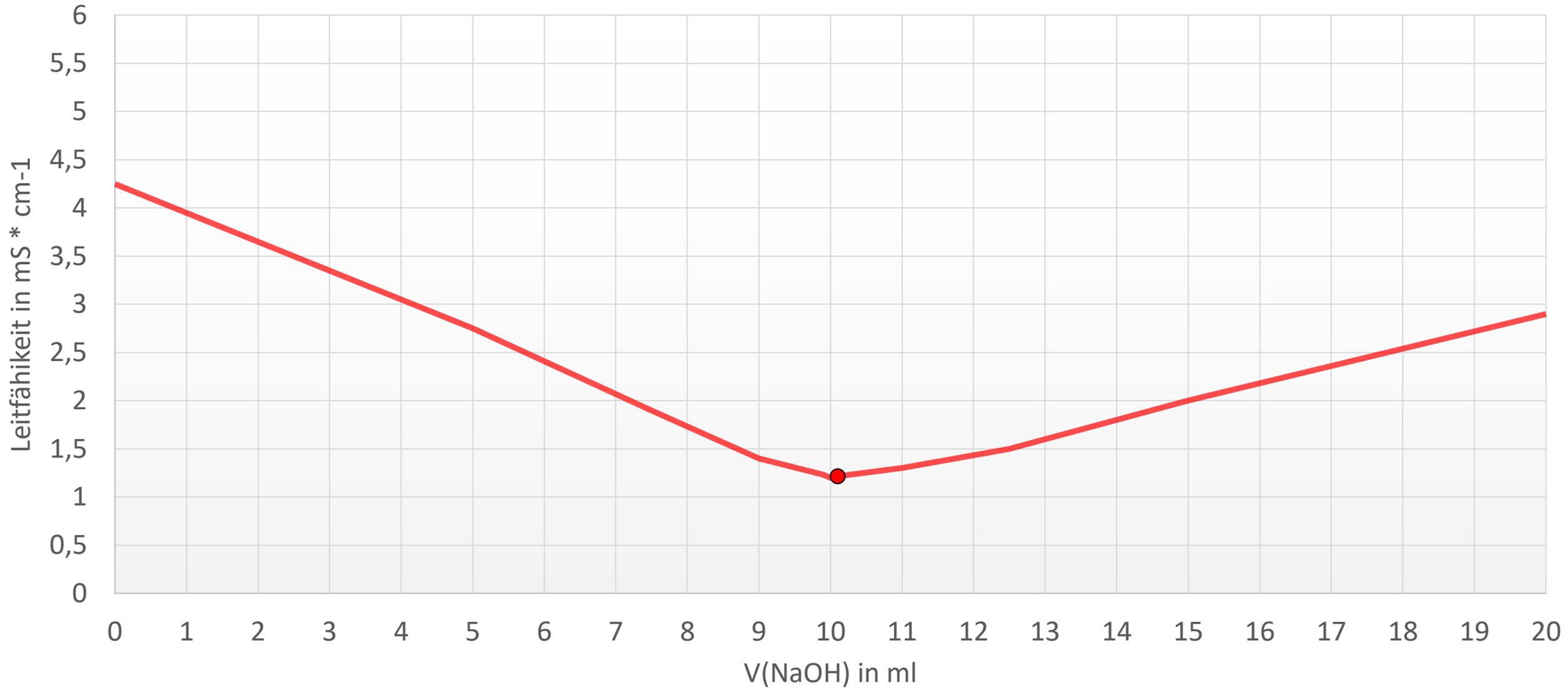
Der Minimalwert der Kurve liegt am Äquivalenzpunkt, wenn alle H₃O⁺-Ionen verbraucht sind.

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



8. Leitfähigkeitstitation

Titration von HCl mit NaOH





Fragen ?

Viel Erfolg

&

Danke fürs Zuhören