



# Stex-Vorbereitung für Chemie- Lehramt nicht-vertieft studiert

Dr. Magdalena Rusan

Wintersemester 2022/2023

AC/PC Teil

## Informationen - Ablauf

- Dieses Seminar richtet sich insbesondere an Studierende der Chemie (nicht-vertieft) auf Lehramt.
- Die Termine für den AC/PC-Teil sind:  
08.12., 15.12., 22.12., 12.01., 19.01., 26.01., 02.02.  
09.02. AC/OC je nach Bedarf? Abschlussbesprechung?
- Alte Aufgaben aus Staatsexamen werden besprochen und wichtige Konzepte wiederholt.
- **Ganz wichtig:** Gibt es spezielle Themen oder bestimmte Stex Aufgaben mit denen Sie Probleme haben? Schreiben Sie uns VORAB eine Email!

# Informationen - Ablauf

## Spielregeln:

- Für AC (wie im OC Teil) wird an jeden Studierenden während des Seminars je eine Aufgabe per email verschickt bzw. vergeben. Diese muss während des Semesters gelöst werden und bei der/dem jeweiligen Dozentin/Dozenten elektronisch oder in ausgedruckter Version eingereicht werden.
- Eine regelmäßige Teilnahme ist vorausgesetzt: Fehlzeiten sind nur 2 möglich (1 in AC und 1 in OC) und nicht nachholbar, d.h. wenn mehr als 2 mal gefehlt wurde muss das Seminar im nächsten Semester komplett wiederholt werden. Fehlzeiten sind in PO in §7(3) geregelt!
- Es wird eine Anwesenheitsliste geführt.
- Folien und begleitendes Material gibt es im Moodle Kurs zum Download, der Einschreibschlüssel wurde an die angemeldeten Studenten in der ersten Woche verschickt.
- Zusätzliches Material (z.B. aus den Seminaren zu den AC Praktika):  
<https://www.cup.lmu.de/ac/rusan/teaching/>



**Literatur: eBooks die online über die LMU Bib verfügbar sind:**

- *Koordinationschemie - Grundlagen und aktuelle Trends*, Weber
- *Allgemeine und Anorganische Chemie*, Binnewies, Finze, et al.
- *Allgemeine und Anorganische Chemie - Eine Einführung*, Kuhn und Klapötke
- *Allgemeine und Anorganische Chemie*, Riedel und Meyer
- *Übungsbuch Allgemeine und Anorganische Chemie*, Riedel und Janiak
- *Chemie - Das Basiswissen der Chemie*, Mortimer, Müller

## Teil 1: Säure-Base-Chemie, HSAB-Prinzip und Löslichkeit von Salzen

- Säure-Base-Theorie nach Arrhenius, Brønsted und Lewis
- HSAB-Prinzip und Löslichkeit von Salzen
- Chemisches Gleichgewicht und Löslichkeitsprodukt
- pH-Wert-Berechnung von Säuren, Basen und Salzen
- Säurestärke und Molekülstruktur
- Säurestärke von Carbonsäuren und Hydroxylgruppen
- Titrationen
- Puffer
- Aminosäuren
- ....was noch gewünscht wird



# Säure-Base-Chemie

Zwei Grundtypen chemischer Reaktionen zum Ausgleich des Elektronenmangels von Verbindungen und Ionen:

Redox-Reaktionen: Elektronenübergänge

Säure-Base-Reaktionen: Elektronenpaare werden gemeinsam von einem elektronenärmeren und einem elektronreicheren Reaktionspartner benutzt

Verschiedene Theorien zu Säure-Base-Reaktionen:

1. Arrhenius-Theorie
2. Brønsted-Theorie
3. Lewis-Säure-Base-Theorie

Gemeinsamkeiten:

Prinzip:

Säure = Mangel an negativer bzw.  
Überschuss an positiver Ladung

Base = elektronreichere Partner

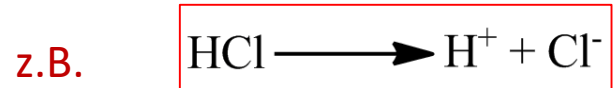
# Säure-Base-Chemie Theorien



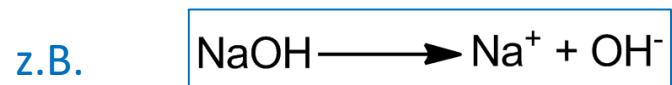
Svante Arrhenius  
(1859 - 1927)

## Theorie von Arrhenius:

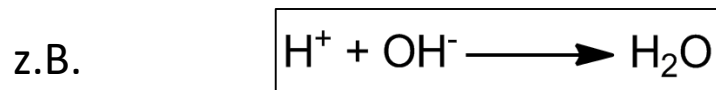
**Säure:** Arrhenius-Säuren dissoziieren in wässriger Lösung in Wasserstoff-Kationen ( $\text{H}^+$ ) und Säurerest-Anionen.



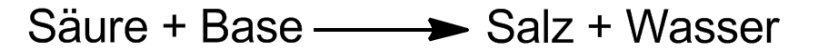
**Base:** Arrhenius-Basen dissoziieren in wässriger Lösung in Hydroxid-Anionen ( $\text{OH}^-$ ) und Metall-Kationen.



Die Reaktion einer Säure mit einer Base heißt **Neutralisation**.



## Allgemein:



→ Elektrolytcharakter von Säure- und Base-Lösungen

## Probleme:

- z.B. Ammoniak ( $\text{NH}_3$ )
- nur auf Säuren und Basen in wässriger Lösung anwendbar

# Säure-Base-Chemie Theorien

## In dieses Konzept passen: Oxide

- Oxide, die mit  $\text{H}_2\text{O}$  Säuren bilden, nennt man Säureanhydride, z.B.  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_3$
- Oxide, die in  $\text{H}_2\text{O}$  Hydroxide bilden, nennt man basische Oxide, z.B.  $\text{Na}_2\text{O}$
- Säureanhydride + basische Oxide  $\rightarrow$  Salze



# Säure-Base-Chemie Theorien



Johannes Nicolaus Brønsted  
(1879 - 1947)

## Theorie von Brønsted:

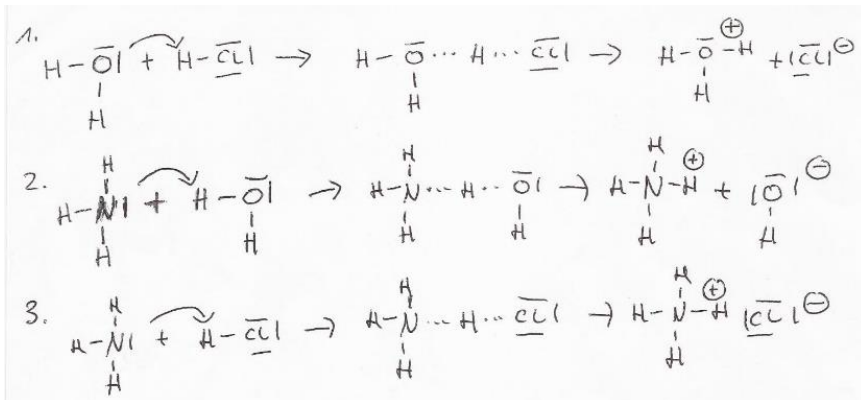
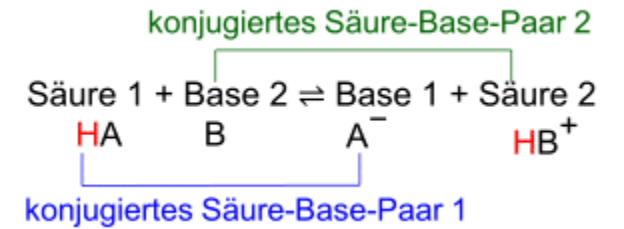
**Säure:** Brønsted-Säuren sind Protonendonatoren.

**Base:** Brønsted-Basen sind Protonenakzeptoren.

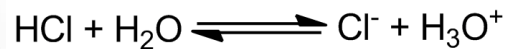
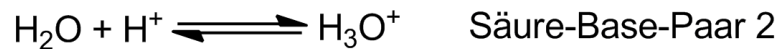
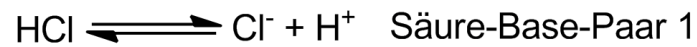
**Probleme:**

- Konzept nur auf Wasserstoffverbindungen anwendbar

Protonenübergangsreaktion:



z.B.



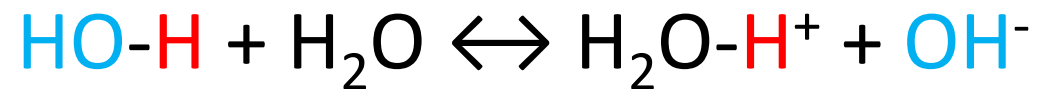
**Protolyse:** Proton wird von der Säure auf die Base übertragen

Zwei konjugierte Säure-Base-Paare stehen miteinander im Gleichgewicht.

# Säure-Base-Chemie Theorien

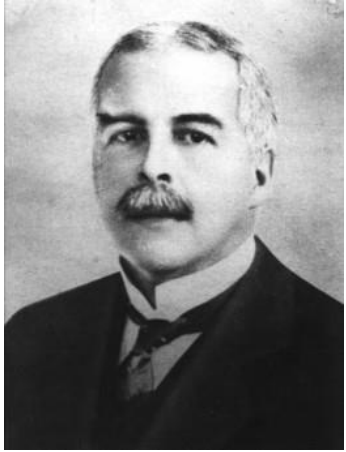
## Säure-Base-Begriff nach Brønsted und Lowry

- Eine Säure-Base-Reaktion ist eine Protonen-Übertragungsreaktion
- Dabei entsteht aus der Säure die zu ihr konjugierte Base und umgekehrt:



- Wasser überträgt ein **Proton** (auf ein anderes Wassermolekül) und wirkt damit als Säure; selbst geht es dabei in die konjugierte Base **OH<sup>-</sup>** über
- Diese Protonenübertragung ist eine dynamische Gleichgewichtsreaktion, für die man nach dem Massenwirkungsgesetz eine Gleichgewichtskonstante „K“ definieren kann

# Säure-Base-Chemie Theorien



Gilbert Newton Lewis  
(1875-1946)

## Lewis-Säure-Base-Theorie

**Säure:** Lewis-Säuren sind Elektronenpaarakzeptoren

**Base:** Lewis-Säuren sind Elektronenpaardonatoren

### Probleme:

- Stärke von Säuren und Basen (keine Säurekonstante), qualitative Beschreibung durch HSAB-Konzept
- Amphotere Verbindungen z.B. Wasser

**HSAB-Konzept:** Hard and soft acids and bases = Konzept der harten und weichen Säuren und Basen.

→ Abschätzung der Stabilität und Reaktivität von Verbindungen.

harte Teilchen: hohe Ladungsdichte, kleiner Radius, kaum polarisierbar

weiche Teilchen: geringe Ladungsdichte, großer Radius, leicht polarisierbar

*Eine Säure-Base-Reaktion besteht in der Ausbildung einer Atombindung zwischen einer Lewis-Säure und einer Lewis-Base. Die Säure- bzw. Basenstärke hängt daher vom jeweiligen Reaktionspartner ab.*

Beispiele für **Lewis Säuren**:  $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{PF}_5$ ,  $\text{SbCl}_5$ , fast alle alle Metallkationen,  $\text{H}^+$

Beispiele für **Lewis Basen**:  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{N}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ , ...

# HSAB-Prinzip



## Das HSAB-Prinzip

Hard and soft acids and bases = Konzept der harten und weichen Säuren und Basen

														H															
Li	Be													B															
Na	Mg													Al	Si														
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe <sup>3+</sup>	Co <sup>3+</sup>	Ni	Cu <sup>2+</sup>	Zn	Ga	Ge																
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru <sup>2+</sup>	Rh <sup>3+</sup>	Pd	Ag <sup>1+</sup>	Cd	In <sup>3+</sup>	Sn <sup>4+</sup>	Sb															
Cs	Ba	La... * Lu	Hf	Ta	W	Re	Os <sup>3+</sup>	Ir <sup>3+</sup>	Pt	Au	Hg	Tl <sup>1+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Bi	Po														
Fr	Ra	Ac... ** Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn																		

\*Lanthanoide

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

\*\*Actinoide

Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
----	----	----	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

Tab. 10.6 Einstufung von Lewis-Basen nach dem HSAB-Konzept

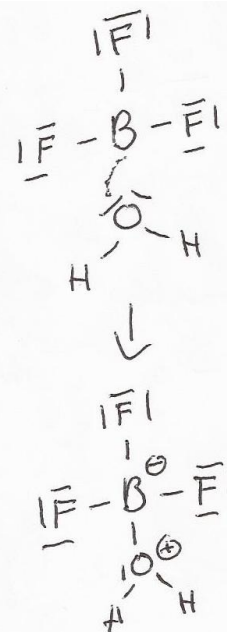
Hart (schlecht polarisierbar)	Grenzfälle	Weich (gut polarisierbar)
F <sup>-</sup> , O <sup>2-</sup> , OH <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> O, CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , NH <sub>3</sub> , RNH <sub>2</sub> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , Cl <sup>-</sup> , CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup> , N <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NCS <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	I <sup>-</sup> , S <sup>2-</sup> , H <sup>-</sup> , CN <sup>-</sup> , CO, SCN <sup>-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>

→ Beim HSAB-Prinzip wird nicht die Stärke bzw. Schwäche der Säuren und Basen betrachtet, sondern **es wird das Konzept von hart und weich verwendet, um die Stabilität von Lewis-Säure-Base-Addukten zu beschreiben.**

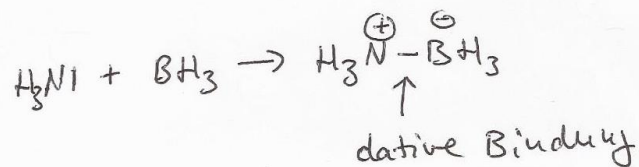
Abb. 10.18 Einteilung von Kationen nach dem HSAB-Konzept in harte und weiche Säuren (weiß bzw. grau) und Grenzfälle (blau)



# Säure-Base-Chemie Theorien



6 Valenzelektronen  
→ 2 e<sup>-</sup> fehlen für Oktett

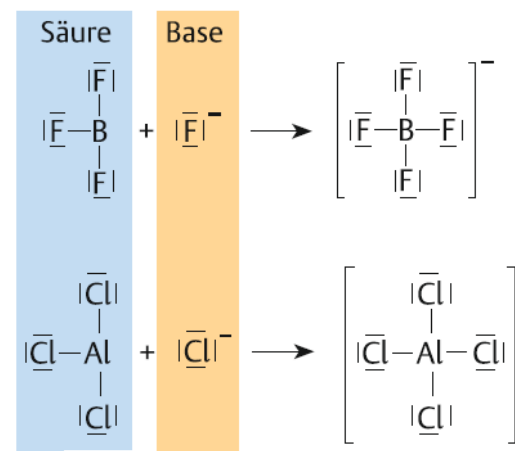
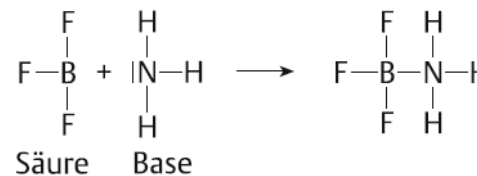


Lewis-Acidität korreliert  
mit positiver Ladungsdichte  
der Säure.

Na<sup>+</sup>: harte Säure, Metall-Ion  
F<sup>-</sup>: harte Base  
→ stabile Verbindung (im Gegensatz NaI)  
oder  
HF

Bindung zwischen harten Spezies → eher ionischer  
Charakter

Weiche Lewis-Base-Addukte → kovalenter Charakter

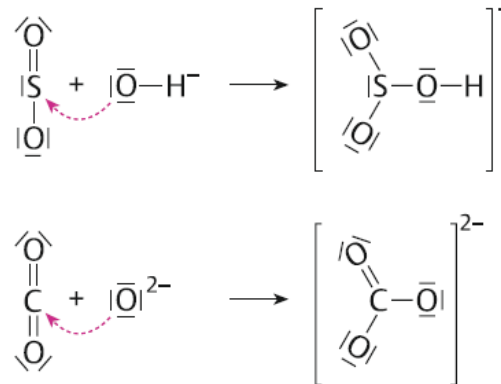
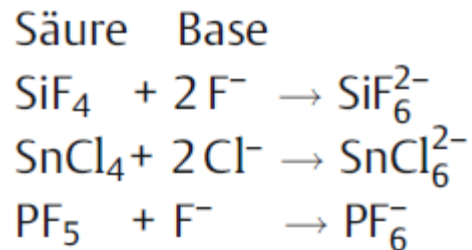




# Säure-Base-Chemie Theorien

## Zu den Lewis-Säuren zählen:

- das Proton  $H^+$
- Moleküle oder Atome mit unvollständigem Elektronenoktett ( $BF_3$ ,  $AlCl_3$ , das S-Atom...)
- viele einfache Kationen sind als Lewis-Säuren aufzufassen ( $H^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ...)
- die Atome mancher Metalle ( $Ni^0$  im Tetracarbonylnickel)
- Verbindungen von Elementen, deren Valenzschale über das Elektronenoktett hinaus ausgeweitet werden kann, können als Lewis-Säuren wirken ( $SiF_4$ ,  $SnCl_4$ ,  $PF_5$ ...)
- in manchen Verbindungen wirken bestimmte Atome sauer, weil daran gebundene elektronegative Atome die Elektronendichte verringern ( $SO_2$ ,  $CO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ...)



Quelle: Prof. Daumann



# HSAB-Prinzip – Löslichkeit von Salzen

Quelle: Prof. Daumann

## Löslichkeit von Salzen

- Die geringe Löslichkeit von Salzen steht für starke attraktive Wechselwirkungen zwischen den Anionen und Kationen, also den Lewis-Basen und Lewis-Säuren.
- $\text{CaF}_2$  ist schwer löslich. (Bei der Kombination **hart + hart dominieren elektrostatische Wechselwirkungen** die Bindung. Die Bindung hat einen ausgeprägten **ionischen Charakter**)
- Bei der Kombination **weich + weich** hat die **Bindung mehr kovalenten Charakter**, wie z. B. beim schwer löslichen AgI oder  $\text{HgI}_2$



# HSAB-Prinzip – Löslichkeit von Salzen

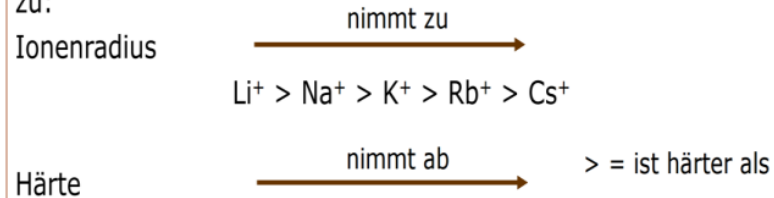
Quelle: Prof. Daumann

## HSAB - Einflüsse

### Lewis-Säuren und Basen - Einfluss Ionenradius

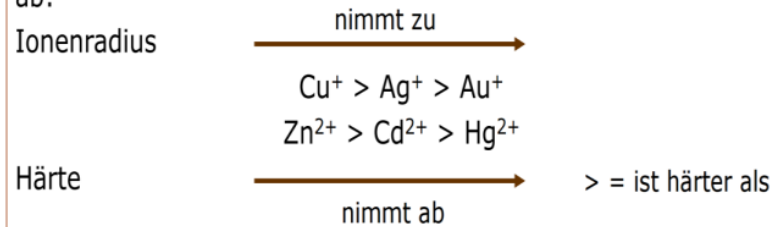
#### harte Säuren

Bei steigendem Ionenradius nimmt die Härte ab, die Weichheit zu:



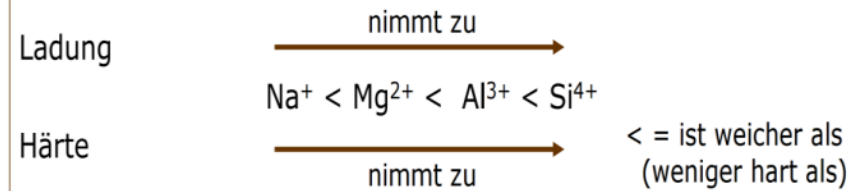
#### weiche Säuren

Bei steigendem Ionenradius nimmt die Weichheit zu, die Härte ab:

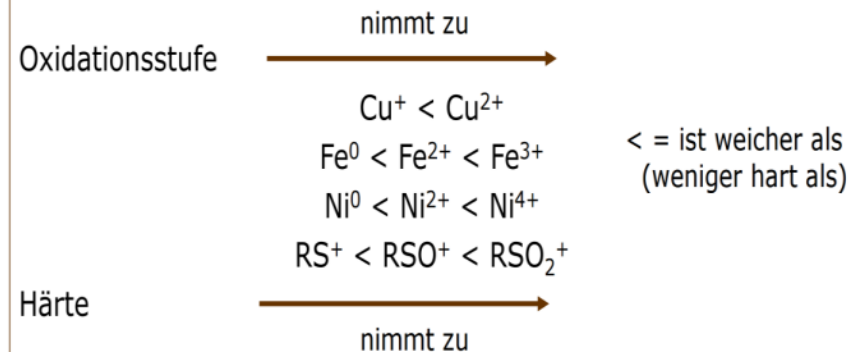


### Lewis-Säuren und Basen - Einfluss Ladung und Oxidationsgrad

Mit steigender Ladung nimmt die Härte zu:



Je niedriger die Oxidationsstufe, desto weicher:

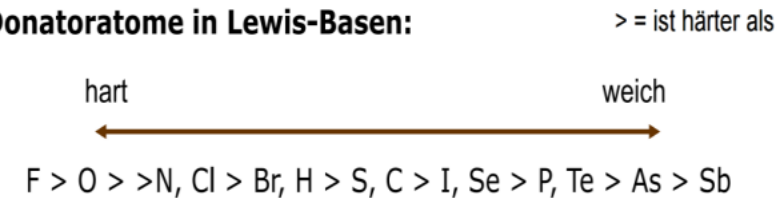


### Lewis-Säuren und Basen - Eigenschaften von Lewis-Basen

**Donatoratome der Lewis-Basen sind umso härter,**

- je kleiner der Radius ( $\text{S}^{2-} > \text{I}^-$ ) (Schwefeldianion ist kleiner als Iodidanion),
- je elektronegativer ( $\text{Cl}^- > \text{S}^{2-}$ ) (Chlor ist elektronegativer als Schwefel),
- je höher die Oxidationsstufe ( $\text{SO}_3 > \text{S}^{2-}$ ) (im Schwefeltrioxid OZ +VI, im Sulfiddianion OZ -II)

**Donatoratome in Lewis-Basen:**



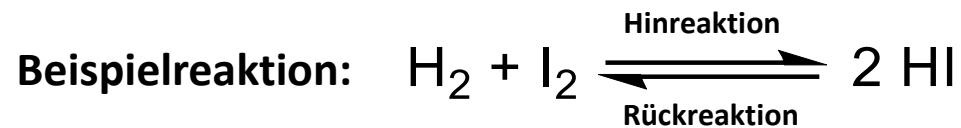
# Chemisches Gleichgewicht

## Chemisches Gleichgewicht

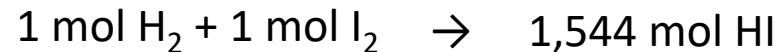
Viele chemische Reaktionen laufen nicht vollständig ab, d.h. nicht alle Edukte reagieren vollständig zu Produkten bzw. die entstandenen Produkte können in einer Rückreaktion wieder zurück reagieren.

Hinreaktion  $\rightleftharpoons$  Rückreaktion

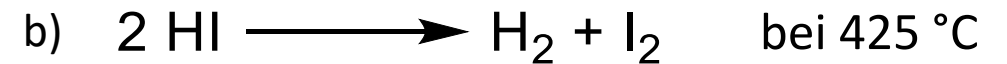
*Doppelpfeil symbolisiert  
chemisches Gleichgewicht*



- Reaktion verläuft unvollständig



→ 0,228 mol  $\text{H}_2$  und 0,228 mol  $\text{I}_2$  bleiben übrig,  
die nicht reagiert haben.



- Zerfallsreaktion: auch nicht vollständig
- Es zerfallen so lange HI-Moleküle in  $\text{H}_2$ - und  $\text{I}_2$ -Moleküle bis 0,228 mol  $\text{H}_2$ , 0,228 mol  $\text{I}_2$  und 1,544 mol HI-Moleküle vorliegen





# Chemisches Gleichgewicht

Bildungs- und Zerfallsreaktion führt zum chemischen Gleichgewicht. In diesem Zustand verändert sich die Konzentration der Reaktionsteilnehmer nicht mehr.

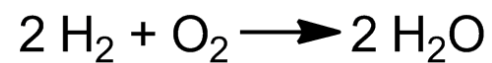
- Aber:**
- Gleichgewichtszustand ist kein Ruhezustand → ständig Bildung und Zerfall von HI-Molekülen → nur makroskopisch ist keine Veränderung feststellbar
  - Ein chemisches Gleichgewicht entspricht also keinem Ruhezustand, es liegt vielmehr ein **dynamisches Gleichgewicht** vor, in dem die Geschwindigkeiten der Hinreaktion und der Rückreaktion gleich sind.
  - Gleichgewichtszustand bedeutet nicht gleich große Konzentration von Edukt und Produkt
  - Der Anfangszustand beeinflusst die Gleichgewichtslage nicht



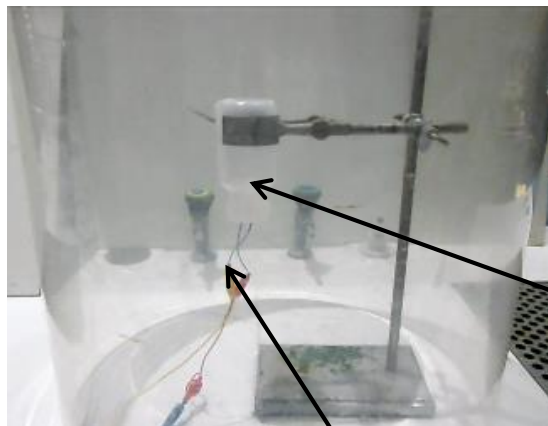
# Chemisches Gleichgewicht

Es gibt aber auch Reaktionen, bei der das chemische Gleichgewicht ganz auf einer Seite liegt.

Knallgasreaktion

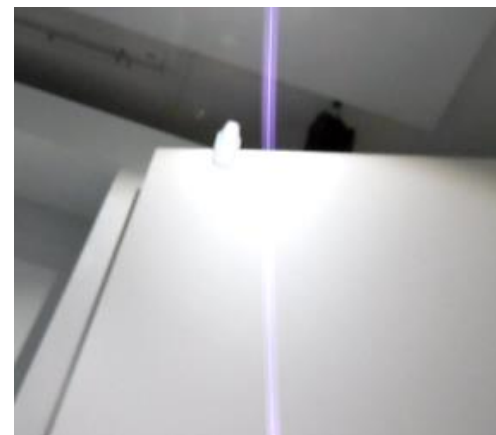


Gleichgewicht vollständig auf  
der rechten Seite  
(unter diesen Bedingungen)



Kunststoffgefäß mit Knallgas

Drähte werden mit dem piezoelektrischen  
Zünder verbunden



Kunststoffgefäß fliegt nach  
oben und zersplittert.

→ Gefäß offen

# Massenwirkungsgesetz

## Massenwirkungsgesetz

Gleichgewichtszustand einer Reaktionsgleichung kann **quantitativ** beschrieben werden, wenn Stoffmengenkonzentrationen bzw. Partialdrücke  $p$  bei gasförmigen Stoffen, die im Gleichgewicht vorliegen, bekannt sind.

Die Gleichgewichtslage einer chemischen Reaktion wird durch das Massenwirkungsgesetz und eine **Gleichgewichtskonstante  $K$**  beschrieben.

Wenn eine chemische Reaktion stattfindet:  $\mathbf{aA + bB \rightleftharpoons cC + dD}$  dann gilt:  
(im geschlossenen Gefäß)

$$K_c = \frac{c(C)^c c(D)^d}{c(A)^a c(B)^b}$$

oder  $K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$   
(andere Schreibweise)

**Äußere Bedingungen wie  
Temperatur und Druck  
müssen definiert sein!**

Gleichgewichtskonstante

Konzentration

stöchiometrische Koeffizienten

# Massenwirkungsgesetz



## ➔ Zahlenwert der Gleichgewichtskonstanten K: Aussage über Lage des Gleichgewichts

- Die Gleichgewichtskonstante für jede Reaktion hat einen charakteristischen Wert und ist nur von der **Temperatur** abhängig.
- Durch die Gleichgewichtskonstante ist die Lage des Gleichgewichts einer Reaktion eindeutig beschrieben.
  - Wenn K sehr viel größer als 1 ist, dann läuft die Reaktion nahezu vollständig in Richtung der Produkte ab:  
man sagt: „Gleichgewicht liegt auf der rechten Seite“
  - Wenn  $K \approx 1$  ist, dann liegen im Gleichgewichtszustand alle Reaktionsteilnehmer (Edukte und Produkte) in vergleichbar großen Konzentrationen vor.
  - Wenn K sehr viel kleiner 1 ist, dann läuft die Reaktion praktisch nicht ab.  
man sagt: „Gleichgewicht liegt auf der linken Seite“

# Massenwirkungsgesetz



$$K_c = \frac{c(\text{HI})^2}{c(\text{H}_2) c(\text{I}_2)} \quad K_c = \frac{(0,0118)^2}{(0,00160)(0,00160)} = 54$$

Ver- such	Anfangskonzentrationen /(mol · L <sup>-1</sup> )			Gleichgewichtskonzentra- tionen /(mol · L <sup>-1</sup> )			K <sub>c</sub>
	c(H <sub>2</sub> )	c(I <sub>2</sub> )	c(HI)	c(H <sub>2</sub> )	c(I <sub>2</sub> )	c(HI)	
1.	0	0	0,0150	0,00160	0,00160	0,0118	→ K = 54,4
2.	0,00932	0,00805	0	0,00257	0,00130	0,0135	→ K = 54,5
3.	0,00104	0	0,0145	0,00224	0,00120	0,0121	→ K = 54,5
4.	0,00375	0,00375	0,00375	0,00120	0,00120	0,00886	→ K = 54,5

→ Gleichgewichtskonstanten bleiben gleich

→ Äußere Bedingungen wie Temperatur und Druck dürfen sich aber nicht ändern



- Es reagieren 1 mol I<sub>2</sub> mit 0,5 mol H<sub>2</sub>  
→ dann entstehen 0,930 mol HI, 0,535 mol I<sub>2</sub> und 0,035 mol H<sub>2</sub> bzw. liegen im Gleichgewicht nebeneinander vor

$$K_c = \frac{(0,930)^2}{(0,535)(0,035)} = 45,9$$

wird dimensionslos angegeben



# Massenwirkungsgesetz

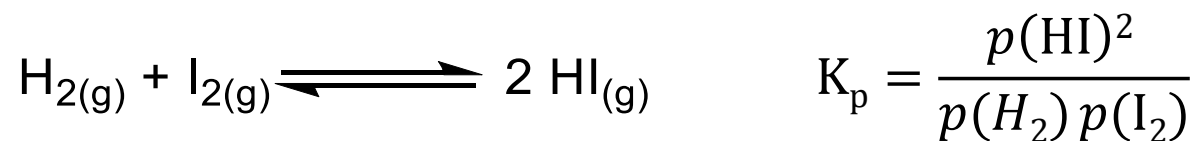


Bei gasförmigen Stoffen gilt:

$$K_p = \frac{p^c(C) p^d(D)}{p^a(A) p^b(B)}$$

p: Partialdruck

Deshalb kann man für die Reaktion auch schreiben:



H<sub>2</sub> ist gasförmig  
I<sub>2</sub> als Ioddampf  
HI ist gasförmig

Bei Gasreaktionen kann man Partialdrücke angeben

**Homogene Gleichgewichte:** alle an der Reaktion beteiligten Stoffe sind in derselben Phase vorhanden.

**Heterogene Gleichgewichte:** mehrere Phasen sind beteiligt (z.B. Flüssigkeiten + Gase)



# Massenwirkungsgesetz

## Beispiele

### Homogene Gleichgewichte:

alle Reaktionsteilnehmer sind z.B. gasförmig



$$K_p = \frac{p^2(\text{NH}_3)}{p(\text{N}_2)p^3(\text{H}_2)} \quad \text{oder} \quad K_c = \frac{c^2(\text{NH}_3)}{c(\text{N}_2)c^3(\text{H}_2)}$$

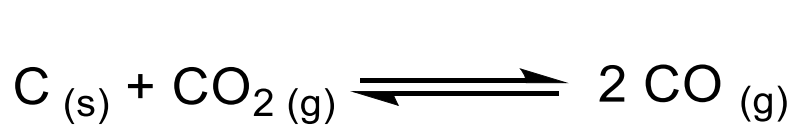
### Heterogene Gleichgewichte:

Reaktionsteilnehmer sind fest und gasförmig



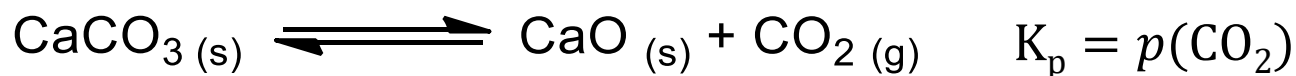
$$K_c = \frac{c(\text{CO}_2)}{c(\text{O}_2)}$$

s, (f): solid, (fest)  
g: gas, gasförmig  
l, fl: liquid, flüssig



$$K_p = \frac{p^2(\text{CO})}{p(\text{CO}_2)}$$

Solange bei diesen Reaktionen noch Feststoff vorliegt, kann es im Gasraum zur Gleichgewichtseinstellung kommen, gleichgültig, wieviel Feststoff genau vorhanden ist.



# Massenwirkungsgesetz

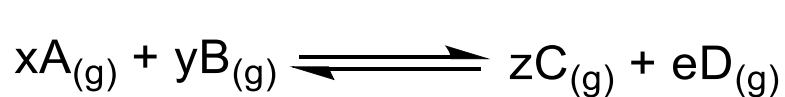
- An der Reaktion sind feste Stoffe beteiligt → gleichgültig in welcher Menge → im Massenwirkungsgesetz treten für feste, reine Phasen keine Konzentrationsglieder auf (Aktivität von Feststoffen = 1)

## Zusammenhang zwischen $K_c$ und $K_p$

Partialdruck eines Gases ist proportional zu seiner Stoffmengenkonzentration → für Gase werden im Massenwirkungsgesetz Partialdrücke verwendet

Annahme: es handelt sich um ein ideales Gas

Umwandlung von  $K_c$  in  $K_p$  über ideales Gasgesetz:  $pV = nRT$



$$K_p = \frac{p^z(C)p^e(D)}{p^x(A)p^y(B)}$$

$$p = n/V \cdot R \cdot T = c \cdot R \cdot T$$

↑ einsetzen

*Ideales Gas:  
Wechselwirkung →  
elastische Stöße zwischen  
den Gasteilchen untereinander  
und der Wand*

$n$  = Stoffmenge,  $V$  = Volumen,  $T$  = Temperatur,  $R$  = allgemeine Gaskonstante

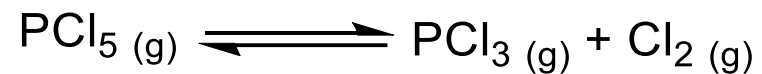
# Massenwirkungsgesetz

$$K_p = \frac{(c_c RT)^z (c_d RT)^e}{(c_a RT)^x (c_b RT)^y} = \frac{c_c^z c_d^e}{c_a^x c_b^y} \cdot (RT)^{z+e-(x+y)} = K_c \cdot (RT)^{z+e-x-y} = K_c \cdot (RT)^{\Delta n}$$

wobei:  $z+e$  ist Summe der Molzahlen auf der rechten Seite der Gleichung;  $x+y$  ist Summe der Molzahlen auf der linken Seite der Gleichung

→  $\Delta n$  = Differenz der Molzahlen

**Beispiele:**



$$\Delta n = 1 \quad K_p = K_c \cdot RT$$



$$\Delta n = -1 \quad K_p = K_c / RT$$



$$\Delta n = 0 \quad K_p = K_c$$

*Prinzip von Le Chatelier wird noch gesondert besprochen!*

# Löslichkeit

Das Massenwirkungsgesetzes eignet sich zur Beschreibung homogener Gleichgewichte. Eine wichtige Anwendung des MWG ergibt sich jedoch auch für heterogene Gleichgewichte, wenn diese mit homogenen Gleichgewichten vernetzt sind. Ein Beispiel ist die quantitative Beschreibung gesättigter Salzlösungen



## Löslichkeit

Die **Löslichkeit** eines Stoffes in einem Lösemittel ist die maximale Menge dieses Stoffes, die sich bei einer gegebenen Temperatur in einer bestimmten Menge Lösemittel löst. Eine Lösung, die die größtmögliche Menge an Gelöstem enthält, heißt **gesättigte Lösung**.

**Lösungsvorgang:** Ionen  $A^+$  und  $X^-$  treten aus dem Kristall in die Lösung und werden hydratisiert. Da Kristall  $AX$  und die Lösung neutral sein müssen, geht die gleiche Anzahl an  $A^+$  und  $X^-$  in Lösung.

**Im Gleichgewichtszustand gilt:** pro Zeiteinheit werden ebenso viel Ionenpaare  $A^+$  und  $X^-$  aus der Lösung im Kristallgitter  $AX$  eingebaut wie aus dem Gitter in die Lösung gehen.

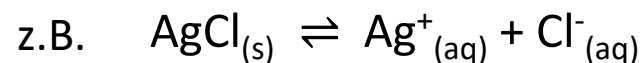


# Löslichkeit

- Viele Substanzen sind zumindest geringfügig in H<sub>2</sub>O löslich  
→ man bringt schwerlösliche Verbindungen in H<sub>2</sub>O  
→ Gleichgewicht stellt sich ein

Geschwindigkeit der Auflösung = Geschwindigkeit der Abscheidung

das bedeutet: Lösung ist gesättigt!



in MWG einsetzen:  $K = \frac{c(\text{Ag}^+)c(\text{Cl}^-)}{c(\text{AgCl})}$

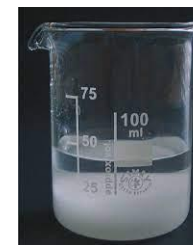
da Konzentration in reinen Feststoffen konstant ist →  $c(\text{AgCl})$  in Gleichgewichtskonstante einbeziehen

→  $c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-) = K \cdot c(\text{AgCl}) = L$

**Löslichkeitsprodukt**

$c(\text{Ag}^+)$ ,  $c(\text{Cl}^-)$ : Konzentrationen sind Ionenkonzentrationen in der gesättigten Lösung bei gegebener Temperatur

- Löslichkeit hängt meistens von der Temperatur ab
- aus Werten von L kann die Löslichkeit berechnet werden

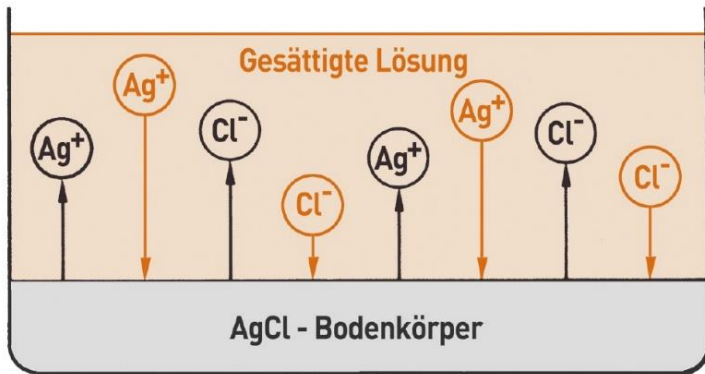


Menge an Bodensatz hat keinen Einfluss auf die Lage des Gleichgewichts

# Löslichkeitsprodukt



Allgemein:



© 2007 Waller de Gruyter, Riedel/Janiak: Anorganische Chemie.

## Löslichkeitsprodukt L



$$L = c^a(A^{x+}) \cdot c^x(X^{a-})$$

*Im Gleichgewicht!*

- Lösungen, bei denen ein Feststoff gelöst ist, sind gesättigt, wenn ein fester Bodenkörper des löslichen Stoffes mit der Lösung im Gleichgewicht ist
- L ist temperaturabhängig
- Im **Gleichgewichtszustand** ist bei gegebener Temperatur das **Produkt der Ionenkonzentrationen konstant und gleich L**

**Der Zahlenwert des Löslichkeitsprodukts L ist eine quantitative Aussage über die Löslichkeit einer Verbindung.**

**Ionenprodukt ist kleiner als L:** Lösung ist nicht gesättigt → Substanz kann weiter gelöst werden bis der Wert von L erreicht ist

**Ionenprodukt ist gleich L:** Lösung ist gesättigt und steht mit ungelöster Substanz im Gleichgewicht

**Ionenprodukt ist größer als L:** Löslichkeitsprodukt ist überschritten, die Lösung ist übersättigt, es herrscht kein Gleichgewicht mehr, es kommt zur Fällung bis der Wert von L erreicht ist.

# Löslichkeitsprodukt



**Beispiele:**



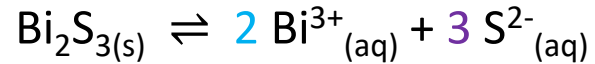
$$L = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-)$$

Schreiben Sie die Gleichung und Löslichkeitsprodukt für:



$$L = c(\text{Mg}^{2+}) \cdot c^2(\text{OH}^-)$$

$\text{SrCl}_2$ ,  $\text{NaHSO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  
 $\text{H}_2$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{K}_3\text{PO}_4$



$$L = c^2(\text{Bi}^{3+}) \cdot c^3(\text{S}^{2-})$$

**Beispielaufgabe 1:** 0,00188 g AgCl lösen sich in 1 L  $\text{H}_2\text{O}$  bei 25 °C. Wie groß ist das Löslichkeitsprodukt?



$$L = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-)$$

Konzentration c berechnen: Formel:  $c = n/V$  wobei n = Stoffmenge (mol), V = Volumen

Formel:  $n = m/M$  wobei m = Masse, M = molare Masse

$n(\text{AgCl}) = m(\text{AgCl})/M(\text{AgCl}) = 0,00188 \text{ g}/143 \text{ g mol}^{-1} = 1,31 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$  einsetzen in erste obere Gleichung:

$c = n/V = n/1 \text{ L} = 1,31 \cdot 10^{-5} \text{ mol}/1 \text{ L} = 1,31 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  1 mol AgCl bedeutet: Auflösung von 1 mol  $\text{Ag}^+$ - und 1 mol  $\text{Cl}^-$ -Ionen

$$\rightarrow c(\text{Ag}^+) = c(\text{Cl}^-) = 1,31 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\rightarrow L = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-) = 1,31 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \cdot 1,31 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} = 1,7 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{L}^2$$

# Stex-Aufgabenbeispiele

## Stex-Aufgabenbeispiele:

F2015 T2 Aufgabe 7b

Quelle: Prof. Daumann

- Wie unterscheiden sich die Löslichkeiten der Silber(I)-halogenide in Wasser und welche Reihenfolge ergibt sich somit für die Löslichkeitsprodukte der Salze?
- Ein Gemisch aus AgCl, AgBr und AgI wird zuerst mit einer wässrigen Ammoniumcarbonat-Lösung und anschließend mit einer konzentrierten wässrigen Ammoniak-Lösung behandelt. Diskutieren Sie auch anhand von Reaktionsgleichungen die dabei ablaufenden Prozesse!

a) Löslichkeiten:  $\text{AgF} > \text{AgCl} > \text{AgBr} > \text{AgI}$  Während Silberfluorid sehr gut in Wasser löslich ist, lösen sich die anderen Silberhalogenide nur schlecht in Wasser. Das kann man unter anderem mit Hilfe des HSAB Prinzips erklären.  $\text{I}^- = \text{weich}$ ,  $\text{Ag}^+ = \text{weich}$ .  $\text{F}^- = \text{hart}$ ...außerdem als kleines Ion sehr gut hydratisiert. Das Löslichkeitsprodukt ist ein Maß für die Löslichkeit einer bestimmten Verbindung: Löslichkeitsprodukte:  $\text{AgF} > \text{AgCl} > \text{AgBr} > \text{AgI}$

Löslichkeitsprodukt groß  $\rightarrow$  leichtlösliches Salz

Löslichkeitsprodukt klein  $\rightarrow$  schwerlösliches Salz

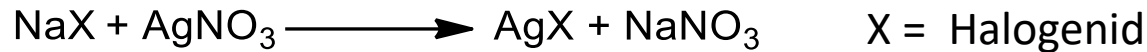
b) AgCl löst sich unter Bildung eines Diaminsilberkomplex  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  auf. AgBr und AgI sind hier nicht löslich. Schon bei geringer Ammoniakkonzentration, wie sie in einer verdünnten  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung vorhanden ist, bildet sich der Diaminsilberkomplex  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ . AgBr ist in konz. Ammoniak unter Komplexbildung ( $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ) löslich. AgI dagegen in diesem Medium nur schwer.



# Stex-Aufgabenbeispiele

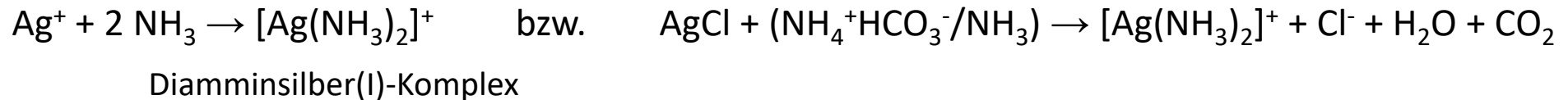
## Qualitative Analyse („Ionenlotto“): Nachweisreaktionen von Halogeniden

### Nachweis mit Silbernitrat und Ammoniak

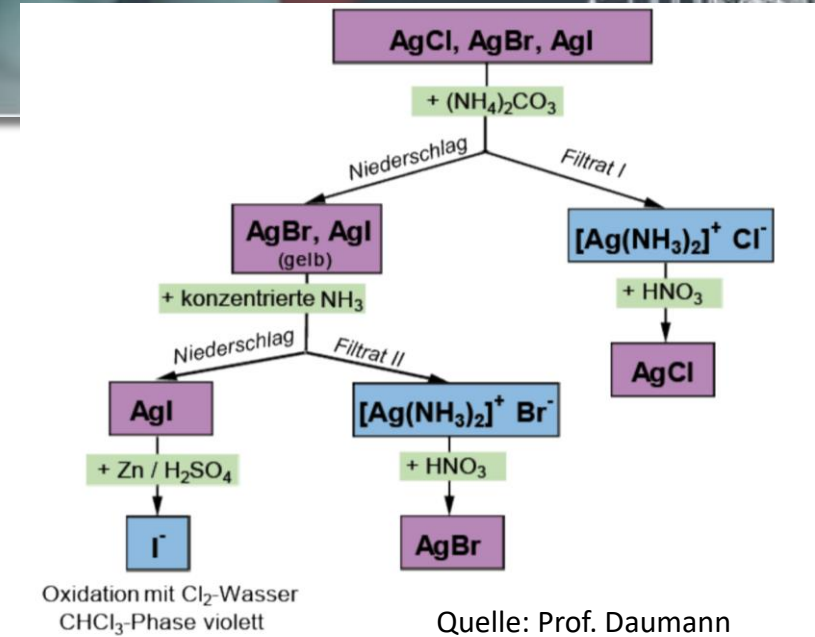


Der Silberhalogenid-Niederschlag (AgX) wird anschließend mit Ammoniakwasser versetzt und näher untersucht:

- Silberfluorid (AgF) ist als einziges Silberhalogenid gut wasserlöslich.
- Silberchlorid (AgCl) bildet einen weißen, käsigen Niederschlag, der sich bei Zugabe von Ammoniak unter Bildung des farblosen Diamminsilber(I) in einer Komplexbildungsreaktion wieder auflöst:



- Silberbromid (AgBr) fällt als hellgelber, nur in konzentriertem Ammoniak löslicher, Niederschlag aus.
- Silberiodid (AgI) zeigt sich als ein gelber Niederschlag, der sich auch in konzentriertem Ammoniak nicht löst.



# Stex-Aufgabenbeispiele

## Stex-Aufgabenbeispiele:

Bleisulfid ist in Wasser schwer löslich. Bei 25°C ist das Löslichkeitsprodukt  $L = 7.0 \cdot 10^{-29}$

a) Berechnen Sie die Anzahl der  $\text{Pb}^{2+}$ -Ionen in 250 mL einer mit PbS gesättigten Lösung.

$$K_L = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{S}^{2-}] = 7.0 \cdot 10^{-29} \text{ mit } [\text{S}^{2-}] = [\text{Pb}^{2+}]$$

$$[\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{Pb}^{2+}] = 7.0 \cdot 10^{-29}$$

$$[\text{Pb}^{2+}]^2 = 7.0 \cdot 10^{-29}$$

$$\sqrt{[\text{Pb}^{2+}]^2} = \sqrt{7.0 \cdot 10^{-29}}$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = 8.36 \cdot 10^{-15}$$

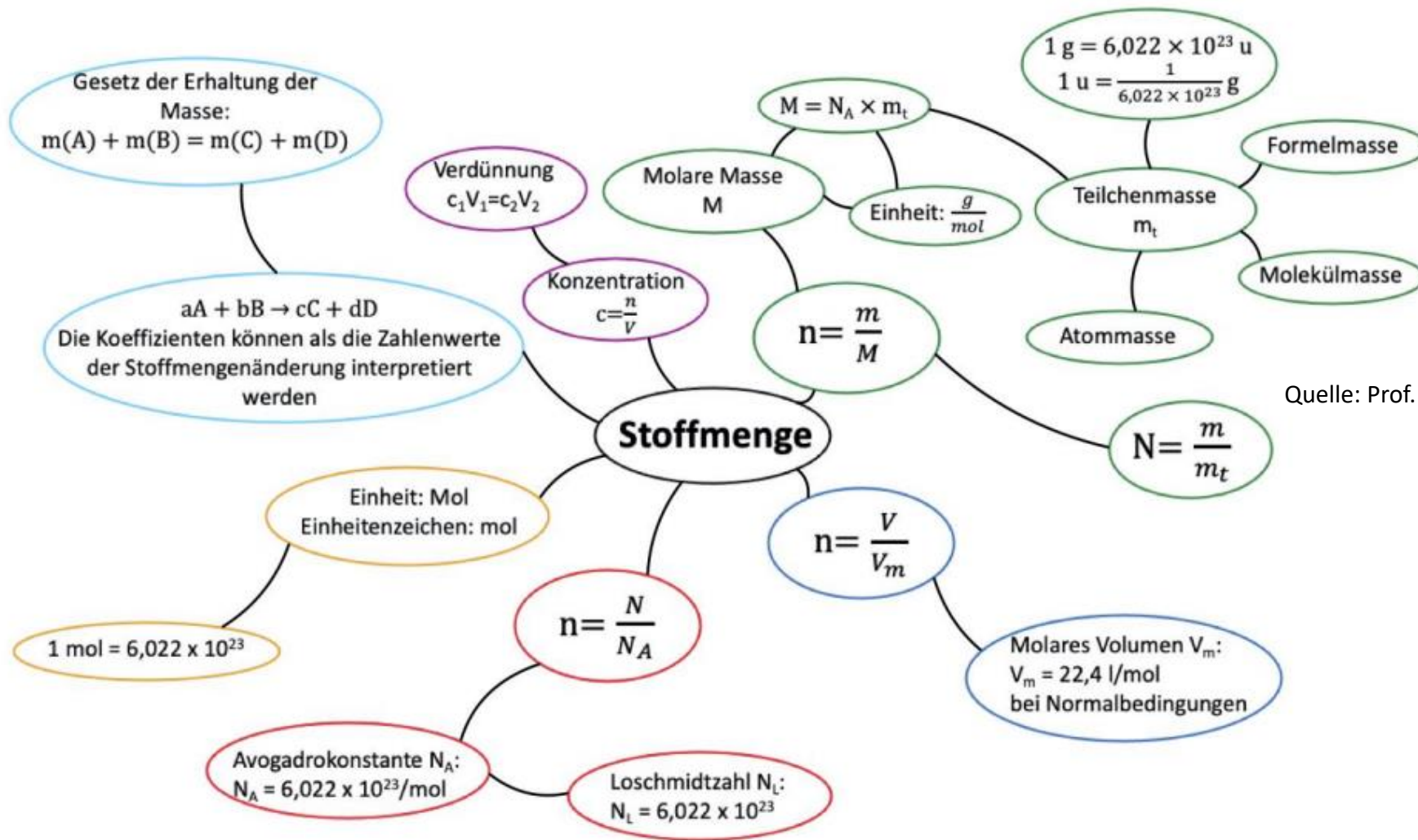
$$n(\text{Pb}^{2+}) = 8.36 \cdot 10^{-15} \text{ molL}^{-1} \times 0.25 \text{ L} = 2.09 \cdot 10^{-15} \text{ mol}$$

$$N(\text{Pb}^{2+}) = n(\text{Pb}^{2+}) \times N_A = 2.09 \cdot 10^{-15} \text{ mol} \times 6.023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} = \underline{1.25 \cdot 10^9}$$



# Stex-Aufgabenbeispiele

## Einige Formeln:



Quelle: Prof. Ivanovic-Burmazovic

# Stex-Aufgabenbeispiele



## Stex-Aufgabenbeispiele:

Bleisulfid ist in Wasser schwer löslich. Bei 25°C ist das Löslichkeitsprodukt  $L = 7.0 \cdot 10^{-29}$

b) In einem Liter der mit PbS gesättigten Lösung werden 39 g Natriumsulfid aufgelöst (Molmassen: Na 22.989; S 32.066). Wie viele  $\text{Pb}^{2+}$  Ionen sind jetzt in der Lösung vorhanden?

$$c(\text{S}^{2-}) = 39.0 \text{ g} / 78.0 \text{ g mol}^{-1} / 1 \text{ L} = 0.5 \text{ mol L}^{-1}$$

$$K_L = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{S}^{2-}] = 7.0 \cdot 10^{-29} \quad \text{mit } [\text{S}^{2-}] = 0.5 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{Pb}^{2+}] \cdot 0.5 = 7.0 \cdot 10^{-29}$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = 7.0 \cdot 10^{-29} / 0.5 = \underline{1.4 \cdot 10^{-28}}$$

$$n(\text{Pb}^{2+}) = 1.4 \cdot 10^{-28} \text{ mol L}^{-1} \times 1 \text{ L} = 1.4 \cdot 10^{-28} \text{ mol}$$

$$N(\text{Pb}^{2+}) = n(\text{Pb}^{2+}) \times N_A = 1.4 \cdot 10^{-28} \text{ mol} \times 6.023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} = \underline{8.43 \cdot 10^{-5}}$$



# Stex-Aufgabenbeispiele



Quelle: Prof. Daumann

**Stex-Aufgabenbeispiele:** Betrachten Sie die Reaktion von Calciumcarbonat mit Natriumchlorid!

a) Stellen Sie die Reaktionsgleichung auf und begründen Sie die Reaktionsrichtung mit dem Konzept der "harten und weichen Säuren und Basen"!

(Prinzip der Harten Lewis-Säuren und Lewis-Basen) bevorzugen harte Lewis-Säuren auch harte Lewis-Basen [Jen] [Wer67] [Pea69]. Das Calcium-Ion gehört zu den harten Lewis-Säuren und bevorzugt die harten Lewis-Basen  $\text{CO}_3^{2-}$ , Sulfat  $\text{SO}_4^{2-}$  und  $\text{OH}^-$ . Dagegen kann das Chlorid nur bedingt zu den harten Lewis-Basen gezählt werden. Die Reihenfolge kann weiter konkretisiert werden, wenn die Ionenradien betrachtet werden (Tabelle 31). Da das Karbonat-Ion den geringeren Ionenradius als das Sulfat-Ion bei

gleicher Ladung hat, ist das Karbonat-Ion die härtere Lewis Base. Das Hydroxid-Ion ist die härtere Lewis Base als das Chlorid, da der Ionenradius bei gleicher Ladung geringer ist. Diese Bevorzugung von harten Lewis-Säuren und harten Lewis-Basen zeigt sich auch in der Natur, da die Metalle  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Al}^{3+}$  hauptsächlich als Oxide, Carbonate und Sulfate vorkommen, während die weichen Metalle wie  $\text{Cu}^+$  und  $\text{Pb}^{2+}$  hauptsächlich in der Natur als Sulfide vorliegen. Aufgrund der theoretischen Überlegungen wird eine Reaktionsreihenfolge formuliert:

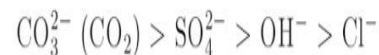
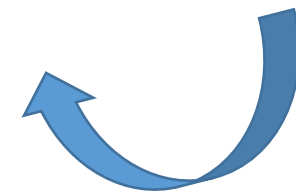
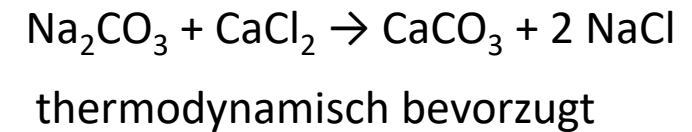
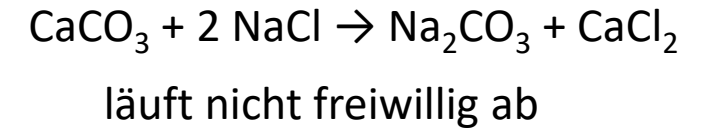


Tabelle 31: Ionenradien von verschiedenen Ionen [SA01]

Ionenart	Ionenradien [nm]
$\text{Ca}^{2+}$	0,106
$\text{CO}_3^{2-}$	0,178
$\text{SO}_4^{2-}$	0,232
$\text{OH}^-$	0,133
$\text{Cl}^-$	0,181

# Stex-Aufgabenbeispiele



**Stex-Aufgabenbeispiele:** Betrachten Sie die Reaktion von Calciumcarbonat mit Natriumchlorid!

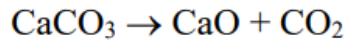
Quelle: Prof. Daumann

b) In einem technischen Prozess wird diese Reaktionsrichtung umgekehrt! Geben Sie den Namen des Verfahrens an und erläutern Sie anhand von Reaktionsgleichungen den 'Trick', mit dem dies gelingt!

## Ammoniak-Soda-Verfahren (Solvay-Verfahren)

Grundgleichung:  $2 \text{NaCl} + \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCl}_2$

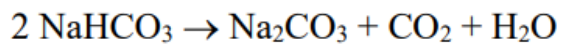
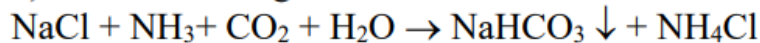
a) Ausgangsstoffe:



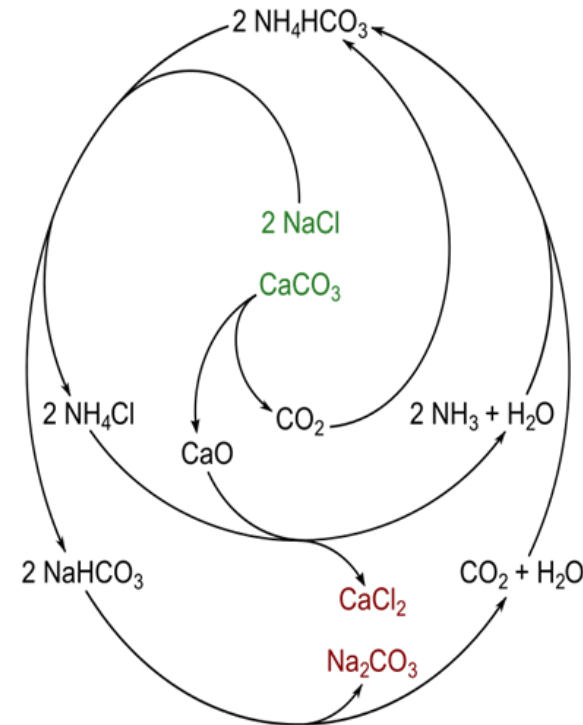
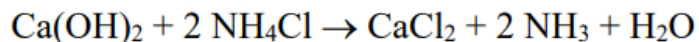
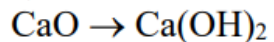
NaCl aus Salzlagerstätten

NH<sub>3</sub> wird im Kreislauf verwendet

b) Sodaherstellung



c) Ammoniak-Rückgewinnung



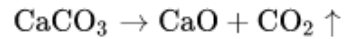
Industrielle AC!

# Stex-Aufgabenbeispiele

Quelle: Wikipedia

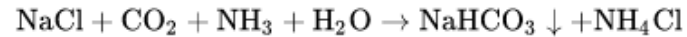
Die einzelnen Schritte des Verfahrens sind:

1. Der Kalk wird gebrannt:



Calciumcarbonat zersetzt sich in der Hitze zu [Calciumoxid](#) ("Gebrannter Kalk") und Kohlenstoffdioxid.

2. [Kohlenstoffdioxid](#) wird zusammen mit [Ammoniak](#) in eine konzentrierte Kochsalzlösung eingeleitet. Hierbei fällt [Natriumhydrogencarbonat](#) aus, das von der entstehenden [Ammoniumchloridlösung](#) getrennt wird.

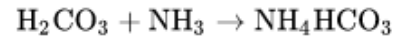


Kochsalz reagiert mit Kohlenstoffdioxid, Ammoniak und Wasser zu Natriumhydrogencarbonat ("Natron") und Ammoniumchlorid ("Salmiak").

Die einzelnen Teilschritte:



Kohlenstoffdioxid und Wasser reagieren zu Kohlensäure...



...die wiederum mit Ammoniak zu Ammoniumhydrogencarbonat...



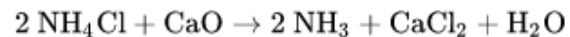
...das wiederum reagiert dann mit Kochsalz zu Natriumhydrogencarbonat ("Natron") und Ammoniumchlorid ("Salmiak").

3. Das Natriumhydrogencarbonat wird auf ca. 200 °C erhitzt, wobei [Wasser](#) und Kohlenstoffdioxid entweichen. Übrig bleibt dann das Produkt Soda. Dieser Vorgang wird als [Kalzinierung](#) (kalzinieren) bezeichnet.



Natriumhydrogencarbonat spaltet in der Hitze Wasser und Kohlenstoffdioxid ab, wodurch Soda entsteht.

4. Im vierten Schritt wird das Ammoniak wiedergewonnen und Schritt 2 zugeführt:



Das Ammoniumchlorid aus Reaktion 2 wird mit dem gebrannten Kalk aus Reaktion 1 zu Ammoniak, Calciumchlorid und Wasser umgesetzt.



# Stex-Aufgabenbeispiele



## Stex-Aufgabenbeispiele: Frühjahr 2017 / 44114 / Thema Nr. 3 / Aufgabe 8

Quelle: Prof. Daumann

Erläutern Sie kurz das HSAB-Konzept! Schätzen Sie vergleichend die Löslichkeit der folgenden Verbindungen mithilfe des HSAB-Konzepts ab!

- a) Welche Verbindung ist weniger gut löslich, NaCl oder AgCl?
- b) Welche Verbindung ist weniger gut löslich, NaI oder CuI?

## Frühjahr 2018 / 44114 / Thema Nr. 1 / Aufgabe 6

- a) Die Löslichkeiten von LiF und von KF sind 2,7 g/L bzw. 485 g/L.
- b) Die Löslichkeiten von MgF<sub>2</sub> und von MgBr<sub>2</sub> sind 0,13 g/L bzw. 1015 g/L.  
Begründen Sie die verschiedenen Löslichkeiten der Paare in den Aufgaben a) und b) mithilfe des HSAB-Konzepts!

Was sind nach dem HSAB-Prinzip harte und weiche Säuren? Schätzen Sie mit Hilfe des HSAB-Prinzips die Löslichkeit der Thalliumhalogenide TlX (X = F, Cl, Br, I) ab!





# HSAB-Prinzip – Mineralien

Quelle: Prof. Daumann

## HSAB - Mineralien

Häufigkeit von oxidischen und sulfidischen Mineralien bestimmter

Metalle:

Cinnabarit, Zinnober:  $\text{HgS}$

Galenit, Bleiglanz,  $\text{PbS}$

Sphalerit, Zinkblende,  $\text{ZnS}$

Argentit, Silberglanz:  $\text{Ag}_2\text{S}$

Hämatit:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

Gibbsit:  $\text{Al}(\text{OH})_3$

Magnesit:  $\text{MgCO}_3$

Rutil:  $\text{TiO}_2$

**Tab. 6.1** Relative Härte einiger Ionen und Donor-Atome für die Abschätzung von Komplexstabilitäten nach dem HSAB-Prinzip

	Hart	Mittel	Weich
Kationen	$\text{H}^+$ $\text{Li}^+$ , $\text{Be}^{2+}$ , $\text{B}^{3+}$ , $\text{C}^{4+}$ , $\text{Na}^+$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Si}^{4+}$ , $\text{K}^+$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Sc}^{3+}$ , $\text{Ti}^{4+}$ , (keine d-Elektronen)	$\text{Fe}^{2+}$ $\text{Mn}^{2+}$ (wenig d-Elektronen)	$\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Cu}^+$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Ga}^{3+}$ , $\text{Ge}^{2+}$ $\text{Pd}^{2+}$ , $\text{Ag}^+$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{In}^{3+}$ , $\text{Sn}^{2+}$ $\text{Pt}^{2+}$ , $\text{Au}^+$ , $\text{Hg}^{2+}$ , $\text{Tl}^{3+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ $d^8/d^{10}$
Donor-atome	F, O	N, Cl	Br, $\text{H}^-$ , S, C, I, Se, P

→ Gleich und Gleich gesellt sich gern

# Säure-Base-Chemie – Stex-Aufgabenbeispiel

## Aufgabe 6

Skizzieren Sie die Titrationskurve für die Titration von 1 M Phosphorsäure mit 0,1 M Kalilauge!  
Beschriften Sie beide Achsen des Graphen und markieren Sie charakteristische Punkte! Aus welchen beiden Verbindungen stellen Sie einen Phosphatpuffer her und nach welcher Gleichung kann man den pH-Wert am Pufferpunkt berechnen?

5.3 Skizzieren Sie den Verlauf einer Titration einer Essigsäurelösung mit einer Natriumhydroxidlösung ( $pK_s(\text{Essigsäure}) = 4,75$ )!

6. Welche Titrationskurve ergibt sich bei der Titration einer Phosphorsäure  $c_0 = 0,1 \text{ mol/L}$  mit einer starken Base? Der pH-Wert soll gegen den Titrationsgrad in % aufgetragen werden.

**Welches Wissen wird hier verlangt?**

**Titrationen:**

Ablauf: Was habe ich zuerst vorliegen, was gebe ich hinzu → was passiert nach der Zugabe

Titrationenkurven: Graph zeichnen, der den Fortlauf der Titration darstellt mit Achsenbeschriftung

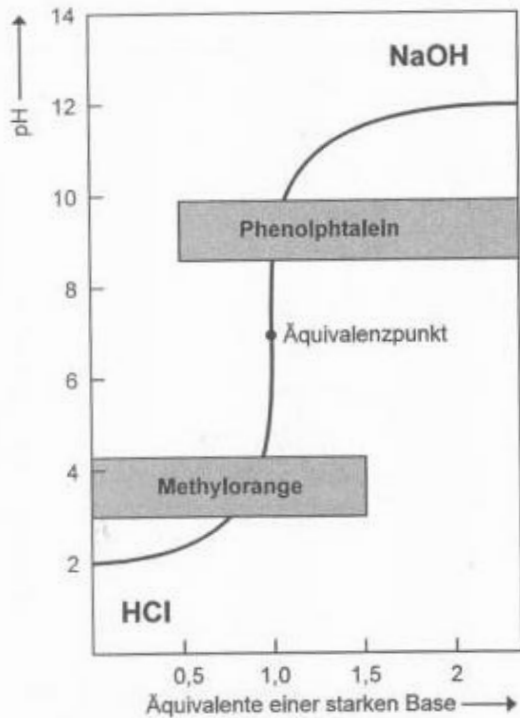
# Säure-Base-Chemie



## Titrationen

Zu einer Säurelösung unbekanntes Gehaltes wird schrittweise Base bekannter Menge (=Äquivalente) dazugegeben.

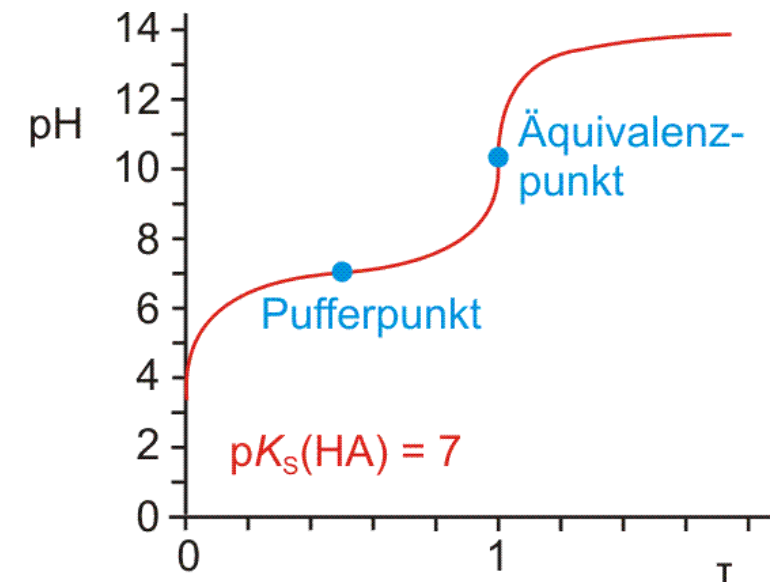
Äquivalenzpunkt kann durch Säure-Base-Indikatoren sichtbar gemacht werden.



### Titritationsgrad $\tau$

Als Titritationsgrad ( $\tau$ , tau , griech. Buchstabe) wird in der Titrimetrie das Verhältnis der Äquivalentstoffmenge der zugegebenen Maßlösung zur Ausgangs-Äquivalentstoffmenge des zu bestimmenden Stoffes in der Probelösung bezeichnet

Also: Mengenverhältnis von Titritationsmittel zu titrierter Substanz

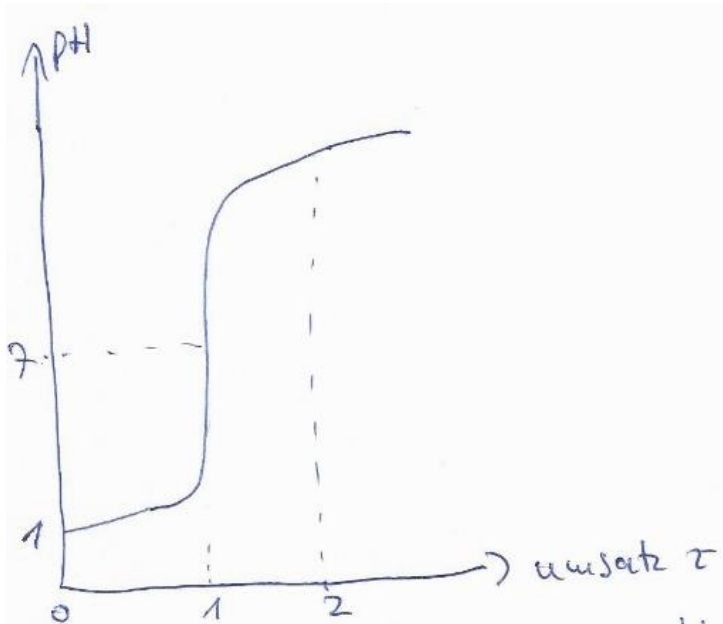


# Säure-Base-Chemie



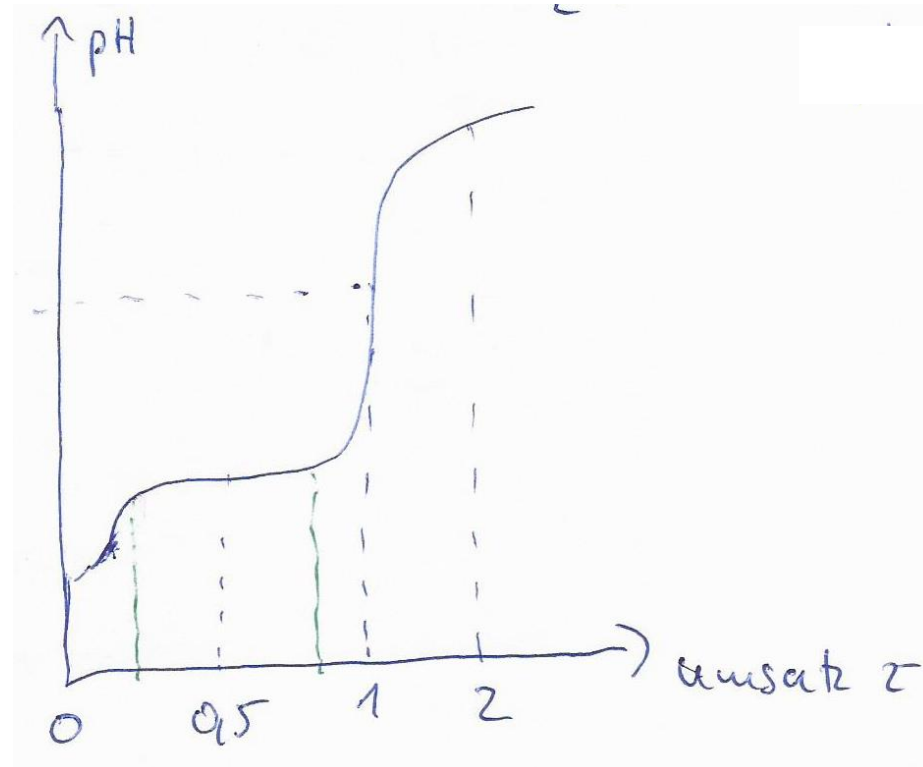
z.B.: HCl (0,1 mol/L) wird mit NaOH (0,1 mol/L) titriert

$\tau$  = Umsatz



z.B.: HOAc (0,1 mol/L) wird mit NaOH (0,1 mol/L) titriert

$\tau$  = Umsatz;  $pK_s$  (HOAc/OAc<sup>-</sup>) = 4,75





# Säure-Base-Chemie

Was wird mit was titriert?

1. starke Säure mit starker Base
2. schwache Säure mit starker Base
3. starke Säure mit schwacher Base
4. schwache Säure mit schwacher Base

→ Säuren können auch mehrprotonige Säure sein

Titrationfortlauf: → dabei entstehen **charakteristische Punkte**

## Aufgabe 6

Skizzieren Sie die Titrationskurve für die Titration von 1 M Phosphorsäure mit 0,1 M Kalilauge!  
Beschriften Sie beide Achsen des Graphen und markieren Sie charakteristische Punkte! Aus welchen beiden Verbindungen stellen Sie einen Phosphatpuffer her und nach welcher Gleichung kann man den pH-Wert am Pufferpunkt berechnen?

- Anfangszustand
- Bei Teilnahme von schwachen Säuren und Basen → Entstehung von Puffersystemen → und damit eines Pufferbereichs und Pufferpunktes
- Äquivalenzpunkt(e)
- Endpunkt

→ pH-Wert-Berechnung an jedem charakteristischen Punkt

## Säure-Base-Chemie



Bevor wir weiter mit den Titrations machen:

*Für die charakteristischen Punkte brauchen wir die pH-Werte*

→ pH-Wert Berechnungen von:

Starken Säuren und Basen

Schwachen Säuren und Basen

Was ist eine starke und was eine schwache Säure bzw. Base?

Salze in Wasser können neutral, sauer oder basisch reagieren

Salzen

Pufferlösungen

Säure- bzw. Basenstärke:  $pK_S$  und  $pK_B$ -Werte

Und dann gibt es noch Salze bzw. Verbindungen, die je nach Partner sauer oder basisch reagieren können: **Ampholyte**

Was ist ein Puffer und wann entsteht ein Puffersystem



pH-Wert-Gleichungen

# Säure-Base-Chemie



Eine Säure-Base-Reaktion ist eine Protonen-Übertragungsreaktion → Säurestärke: Maß „wieviel“ Protonen übertragen werden:

Acidität



pH-Wert

**Acidität** einer wässrigen Lösung ist durch die **Konzentration** an  $\text{H}_3\text{O}^+$  gegeben

→ in Praxis: Konzentrationsangaben übersteigen Zehnerpotenzen

→ Einführung eines logarithmischen Maßes um handlichere Werte zu erhalten

## Einführung des pH-Wertes

**Definition:** negativer dekadischer Logarithmus der  $\text{H}_3\text{O}^+$  - Konzentration

$$\text{pH} = -\lg c(\text{H}_3\text{O}^+)$$

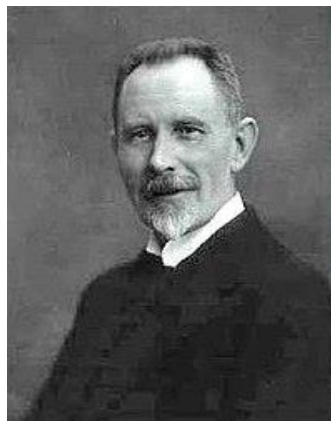
Entsprechend für die  $\text{OH}^-$  - Konzentration gilt:

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

# Säure-Base-Chemie



$c(\text{H}_3\text{O}^+)$ in mol/l		dek. Log.	pH- Wert
1	$10^0$	0	0
0,1	$10^{-1}$	-1	1
0,001	$10^{-3}$	-3	3
0,00001	$10^{-5}$	-5	5
0,0000001	$10^{-7}$	-7	7
0,000000001	$10^{-9}$	-9	9
0,00000000001	$10^{-11}$	-11	11
0,000000000000001	$10^{-14}$	-14	14



Søren Peter Lauritz Sørensen  
(1868-1939)

Substanz	PH - Wert	Art
Batteriesäure	< 0	sauer
Magensäure (nüchtern)	1,0 – 1,5	
Zitronensaft	2,4	
Cola / Limonaden	2,0 – 3,0	
Essig	2,5	
Orangensaft / Apfelsaft	3,5	
Wein	4,0	
Saure Milch	4,5	
Bier	4,5 – 5,0	
Saurer Regen	< 5,0	
Kaffee	5,0	
Tee	5,5	
Hautoberfläche (Mensch)	5,5	
Regen	5,6	
Mineralwasser	6,0	sauer alkalisch
Milch	6,5	
Wasser	6,5 – 8,5	neutral
Speichel (Mensch)	6,5 . 7,4	
Reines Wasser	7,0	
Blut (Mensch)	7,4	
Meerwasser	7,5 – 8,4	
Pankreassaft (Mensch)	8,3	
Seife	9,0 – 10,0	
Haushalts-Ammoniak	11,5	
Bleichmittel	12,5	
Beton	12,6	
Natronlauge	13,5 - 14	alkalisch basisch

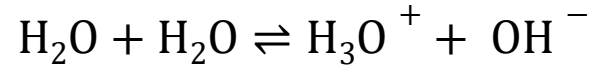


# Säure-Base-Chemie



## Wasser ist immer dabei – Autoprotolyse von Wasser

H<sub>2</sub>O kommt als Säure und Base vor



Das Protolysegleichgewicht (in reinem Wasser) ist fast vollständig auf der linken Seite.

Massenwirkungsgesetz anwenden:

für Autoprotolysegleichgewicht  
des Wassers

allgemein 
$$K = \frac{c(\text{C})^c c(\text{D})^d}{c(\text{A})^a c(\text{B})^b}$$

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

bei 25°C  $\rho(\text{H}_2\text{O}) = 0,997 \text{ g/cm}^3$   $\text{cm}^3 = 1 \text{ ml}$   
 $1 \text{ L} = 1000 \text{ ml}$   
 $\Rightarrow 997 \text{ g in 1 L}$   
 $\rho = \frac{m}{V}$   
 $c = \frac{n}{V} = \frac{\frac{m}{M}}{V} = \frac{997 \text{ g}}{18,015 \text{ g/mol} \cdot 1 \text{ L}} = 55,36 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$   
 $M$ : molare Masse:  $M(\text{H}_2\text{O}) = 18,01 \text{ g/mol}$   
 $n$ : Stoffmenge  $n = \frac{m}{M}$   
 $m$ : Masse

Da das Gleichgewicht nahezu auf der linken Seite steht, d.h. die Konzentration des nicht protolysierten Wassers praktisch der Gesamtkonzentration des Wassers entspricht

$$c(\text{H}_2\text{O}) = 55,36 \text{ mol/L}$$

→ Konzentration des undissoziierten Wassers kann als konstant angenommen werden und der Ausgangskonzentration gleichgesetzt werden

## Säure-Base-Chemie



## Ionenprodukt des Wassers – pH-Wert von Wasser ist 7

$$[H_3O^+][OH^-] = K \cdot [H_2O]^2 = K_w = 1 \cdot 10^{-14} \quad \text{mit } K (25^\circ\text{C}) = 3,25 \cdot 10^{-18}$$

$$= 3,25 \cdot 10^{-18} \cdot (55,36 \text{ mol/L})^2$$

$$= 1 \cdot 10^{-14}$$

einfachheitshalber nur Zahlenwert

1. Logarithmusgesetz:

$$\log(a * b) = \log(a) + \log(b)$$

4. Logarithmusgesetz:

$$\log(\sqrt[y]{x}) = \frac{1}{y} \log(x)$$

Da für reines Wasser gilt:  $[H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w}$  in reinem  $H_2O$  entstehen zu gleichen Teilen  $H_3O^+$  und  $OH^-$

$$\sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \quad \text{mit} \quad \text{pH} = -\lg[H_3O^+]$$

$$[H_3O^+][OH^-] = K_w$$

$$10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

$$\text{pH} = -\lg 10^{-7}$$

$$\text{pH} = 7$$

$$\text{pOH} = -\lg[OH^-] = -\lg 10^{-7} = 7$$

pH = 7      neutral

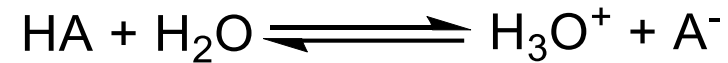
pH < 7     sauer

pH > 7     basisch (alkalisch)

In Praxis pH-Skala von 0 bis 14

# Säure-Base-Chemie

## Säurestärke – Was ist eine starke oder schwache Säure?



Lage des Gleichgewichts entspricht der Stärke der Säure

Starke Säure bedeutete große Tendenz zur Deprotonierung

→ Gleichgewicht liegt mehr auf der rechten Seite als bei einer schwächeren Säure

Massenwirkungsgesetz: 
$$K = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+)c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})c(\text{H}_2\text{O})}$$

[HA]

Konzentration an nicht dissoziierter Säure

[H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>]

Oxoniumionenkonzentration

[A<sup>-</sup>]

Konzentration der Säureanionen

[H<sub>2</sub>O]

Konzentration Wasser

bei verdünnten Lösungen → Konzentration von H<sub>2</sub>O konstant

wässrige Säure- bzw. Basenlösungen gelten als verdünnt, wenn Konzentration ≤ 1 mol/L

# Säure-Base-Chemie

## Säurestärke $K_s$

$$K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_s = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$K_s$  Werte häufig sehr groß, daher negativer dekadischer Logarithmus:

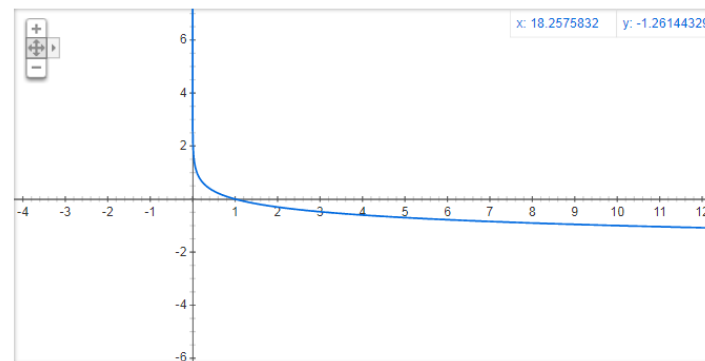
$$\text{p}K_s = -\lg K_s$$

Bsp.:  $K_s = 10 \rightarrow \text{p}K_s = -1$ ,  $K_s = 1000 \rightarrow \text{p}K_s = -3$

starke Säuren: rechte Seite des  
Protolysegleichgewichtes überwiegt  $\rightarrow$  Zähler  
größer als Nenner  $\rightarrow K_s > 1 \rightarrow \text{p}K_s < 0$

je schwächer die Säure, desto größer ihr  $\text{p}K_s$ -Wert  
schwache Säuren:  $K_s < 1 \rightarrow \text{p}K_s > 0$  weil Nenner  
größer als Zähler im Massenwirkungsgesetz

Grafik für  $-\log(x)$





# Säure-Base-Chemie


**Tab. 32** Protochemische „Spannungsreihe“ einiger Säure-Base-Systeme (Wasser 25°C).

Säure	⇌ Base	+ H <sup>+</sup>	pK <sub>s</sub>
HClO <sub>4</sub>	⇌ ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	+ H <sup>+</sup>	~ -10
HCl	⇌ Cl <sup>-</sup>	+ H <sup>+</sup>	- 7.0
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	⇌ HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	+ H <sup>+</sup>	- 3.0
H <sub>4</sub> PO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	⇌ H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	+ H <sup>+</sup>	~ - 3
HClO <sub>3</sub>	⇌ ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	+ H <sup>+</sup>	- 2.7
HNO <sub>3</sub>	⇌ NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	+ H <sup>+</sup>	- 1.37
<b>H<sub>3</sub>O<sup>+</sup></b>	⇌ <b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>+ H<sup>+</sup></b>	<b>∓ 0<sup>a)</sup></b>
SO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O	⇌ HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	+ H <sup>+</sup>	+ 1.90
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	⇌ SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	+ H <sup>+</sup>	+ 1.96
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	⇌ H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	+ H <sup>+</sup>	+ 2.161
[Fe(OH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	⇌ [Fe(OH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> (OH)] <sup>2+</sup>	+ H <sup>+</sup>	+ 2.46
HF	⇌ F <sup>-</sup>	+ H <sup>+</sup>	+ 3.17
HAc	⇌ Ac <sup>-</sup>	+ H <sup>+</sup>	+ 4.75
[Al(OH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	⇌ [Al(OH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> (OH)] <sup>2+</sup>	+ H <sup>+</sup>	+ 4.97
CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	⇌ HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	+ H <sup>+</sup>	+ 6.35
[Fe(OH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>	⇌ [Fe(OH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> (OH)] <sup>+</sup>	+ H <sup>+</sup>	+ 6.74
H <sub>2</sub> S	⇌ HS <sup>-</sup>	+ H <sup>+</sup>	+ 6.99
HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	⇌ SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	+ H <sup>+</sup>	+ 7.20
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	⇌ HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	+ H <sup>+</sup>	+ 7.207
HClO	⇌ ClO <sup>-</sup>	+ H <sup>+</sup>	+ 7.537
HCN	⇌ CN <sup>-</sup>	+ H <sup>+</sup>	+ 9.21
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	⇌ NH <sub>3</sub>	+ H <sup>+</sup>	+ 9.25
[Zn(OH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>	⇌ [Zn(OH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> (OH)] <sup>+</sup>	+ H <sup>+</sup>	+ 8.96
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	⇌ CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	+ H <sup>+</sup>	+ 10.33
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	⇌ HO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	+ H <sup>+</sup>	+ 11.65
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	⇌ PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	+ H <sup>+</sup>	+ 12.325
HS <sup>-</sup>	⇌ S <sup>2-</sup>	+ H <sup>+</sup>	+ 12.89
<b>H<sub>2</sub>O</b>	⇌ <b>OH<sup>-</sup></b>	<b>+ H<sup>+</sup></b>	<b>+ 14.00<sup>a)</sup></b>
NH <sub>3</sub>	⇌ NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	+ H <sup>+</sup>	+ 23
OH <sup>-</sup>	⇌ O <sup>2-</sup>	+ H <sup>+</sup>	+ 29
H <sub>2</sub>	⇌ H <sup>-</sup>	+ H <sup>+</sup>	+ 39

## pK<sub>s</sub>-Werte

Holleman, Wiberg, Lehrbuch  
der Anorganischen Chemie,  
102. Auflage

 pK<sub>s</sub>-Werte einiger Säure-Base-Paare bei 25°C (pK<sub>s</sub> = -lg K<sub>s</sub>)

Säure	Base	pK <sub>s</sub>
HClO <sub>4</sub>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-10
HCl	Cl <sup>-</sup>	- 7
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	- 3.9
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O	- 1.74
HNO <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	- 1.37
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	+ 1.96
H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	+ 1.90
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	+ 2.16
[Fe(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	[Fe(OH)(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> ] <sup>2+</sup>	+ 2.46
HF	F <sup>-</sup>	+ 3.18
CH <sub>3</sub> COOH	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	+ 4.75
[Al(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	[Al(OH)(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> ] <sup>2+</sup>	+ 4.97
CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	+ 6.35
[Fe(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>	[Fe(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> OH] <sup>+</sup>	+ 6.74
H <sub>2</sub> S	HS <sup>-</sup>	+ 6.99
HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	+ 7.20
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	+ 7.21
[Zn(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>	[Zn(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> OH] <sup>+</sup>	+ 8.96
HCN	CN <sup>-</sup>	+ 9.21
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NH <sub>3</sub>	+ 9.25
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	+10,33
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	HO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	+11,65
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	+12,32
HS <sup>-</sup>	S <sup>2-</sup>	+12,89
H <sub>2</sub> O	OH <sup>-</sup>	+15,74
OH <sup>-</sup>	O <sup>2-</sup>	+29

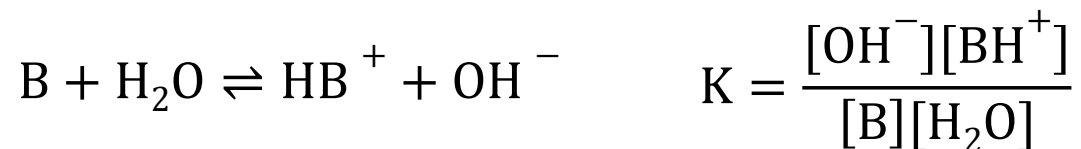
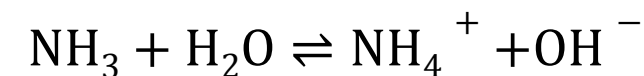
Stärke der  
Säure nimmt  
zu ↑

↓  
Stärke der  
Base nimmt  
zu

Internettabelle

a) Die Konzentration des Wassers (55.3 mol/l) ist als Konstante im pK<sub>s</sub>-Wert mit enthalten (ist dies nicht der Fall, so gilt: K<sub>s</sub> = [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>][OH<sup>-</sup>]/[H<sub>2</sub>O] = 10<sup>-15.9</sup> [mol/l]).

## Säure-Base-Chemie

Was ist eine starke oder schwache Base? Basenkonstante  $K_B$ z.B. Neutralbase  $NH_3$ 

$$K \cdot [H_2O] = K_B = \frac{[OH^-][BH^+]}{[B]}$$

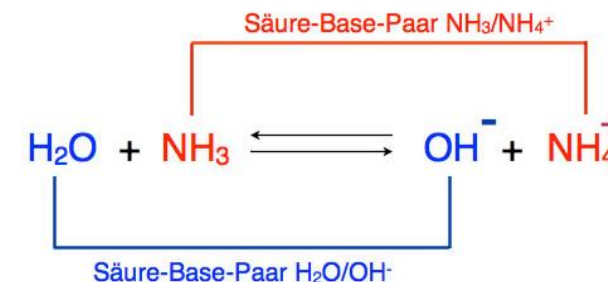
Analog

$$pK_B = -\lg K_B$$

$$K_S \cdot K_B = 10^{-14}$$

$$pK_S + pK_B = pK_W = 14$$

$$pK_B(NH_3) = 14 - pK_S(NH_4^+)$$



# Säure-Base-Chemie



Quelle: Prof. Daumann

## Merke:

- Je stärker eine Säure, desto schwächer ist ihre konjugierte Base.
- Umgekehrt gilt, je stärker eine Base, desto schwächer ist ihre konjugierte Säure.

Tab. 18.2 Relative Stärken von einigen konjugierten Säure-Base-Paaren.

Säure	Base
HClO <sub>4</sub>	100% in H <sub>2</sub> O → ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
HCl	100% in H <sub>2</sub> O → Cl <sup>-</sup>
HNO <sub>3</sub>	100% in H <sub>2</sub> O → NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
H <sub>2</sub> S	HS <sup>-</sup>
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NH <sub>3</sub>
HCN	CN <sup>-</sup>
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
HS <sup>-</sup>	S <sup>2-</sup>
H <sub>2</sub> O	OH <sup>-</sup>
NH <sub>3</sub>	← 100% in H <sub>2</sub> O NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>

↑ zunehmende Säurestärke

↓ zunehmende Basenstärke

# Stex-Aufgabenbeispiele



## Stex-Aufgabenbeispiele:

Frühjahr 2014

Einzelprüfungsnummer 44114

Seite 5

- 6.a) Wie berechnet sich der pH-Wert:
- einer starken Säure/Base,
  - einer schwachen Säure/Base und



# Säure-Base-Chemie

## pH-Werte starker Säuren

z.B. HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub>    pK<sub>s</sub> < 0

Protolysegleichgewicht starker Säuren liegt praktisch vollständig auf der rechten Seite des Massenwirkungsgesetzes, da nahezu alle Säuremoleküle H<sub>2</sub>O zu H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> protonieren.

→ Konzentration von H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> ist gleich der Ausgangskonzentration c<sub>0</sub> der Säure

### Starke Säuren

$$pK_s < 0$$

$$[H_3O]^+ = [A^-] = [HA_0]$$

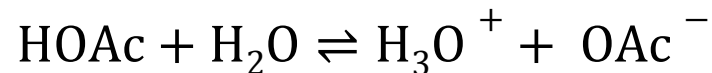
$$pH = -\lg[H_3O^+] = -\lg[HA] = -\lg c_0$$

Analog gilt für starke Basen:  $pOH = -\lg[OH^-] = -\lg[Base] = -\lg c_0$

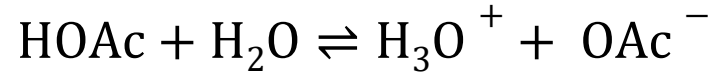
## pH-Werte schwacher Säuren

z.B. Essigsäure CH<sub>3</sub>COOH    pK<sub>s</sub> > 0

Protolysegleichgewicht schwacher Säuren liegt weitestgehend auf der linken Seite des Massenwirkungsgesetzes.



## Säure-Base-Chemie



$$K_s = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OAc}^-]}{[\text{HOAc}]} \quad c(\text{H}_2\text{O}) = \text{konstant}$$

$\text{CH}_3\text{COOH}$ : Essigsäure HOAc

$\text{CH}_3\text{COO}^-$ : Acetat-Ion  $\text{OAc}^-$

Da aus einem Molekül HOAc ein  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ion und ein  $\text{OAc}^-$ -Ion entstehen

→ Konzentration beider Ionen gleich groß  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OAc}^-]$

$$K_s = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{HOAc}]}$$

Wegen der kleinen Säurekonstante bzw. des Gleichgewichts, das auf der linken Seite liegt:

$$[\text{HOAc}] \approx c_0(\text{HOAc})$$

$$\rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = [\text{HOAc}] \cdot K_s$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = c_0(\text{HOAc}) \cdot K_s$$

$c_0$ : Anfangskonzentration der Säure

$[\text{HOAc}]$ : Konzentration der Säure, die noch nach der Dissoziation vorhanden ist

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{c_0(\text{HOAc})K_s} = (c_0(\text{HOAc}) \cdot K_s)^{1/2}$$

**Schwache Säuren**

- $\text{p}K_s > 0$
- $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-]$
- $[\text{HA}] = [\text{HA}_0]$

## Säure-Base-Chemie



Logarithmieren (mit -lg):

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_s - \frac{1}{2} \lg c_0$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_s - \lg c_0)$$

$c_0$  entspricht  $c(\text{HA})$

1. Logarithmusgesetz:

$$\log(a * b) = \log(a) + \log(b)$$

4. Logarithmusgesetz:

$$\log(\sqrt[y]{x}) = \frac{1}{y} \log(x)$$

**Definitionen aus Holleman, Wiberg:**

- Überaus starke Säuren:  $\text{pK}_s < -3,5$
- Sehr stark:  $-3,5 < \text{pK}_s < 0$
- Stark:  $\text{pK}_s \sim 0$
- Mittelstark:  $0 < \text{pK}_s < 3,5$
- Schwach:  $3,5 < \text{pK}_s < 10,5$
- Sehr schwach:  $10,5 < \text{pK}_s < 17,5$
- Überaus schwach:  $\text{pK}_s > 17,5$

Für schwache Basen gilt:

*analog:*

$$\text{pOH} = \frac{1}{2} (\text{pKB} - \lg c_0)$$

$\text{pK}_B < 0$  starke Basen

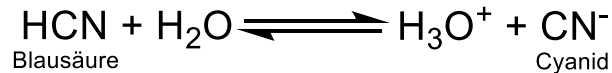
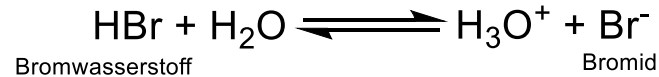
$\text{pK}_B > 0$  schwache Basen

# Säure-Base-Chemie

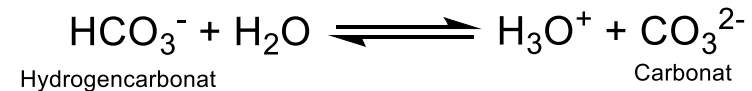
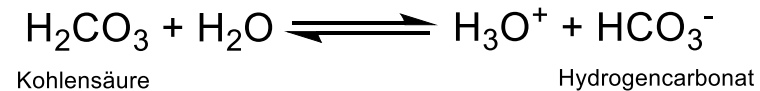
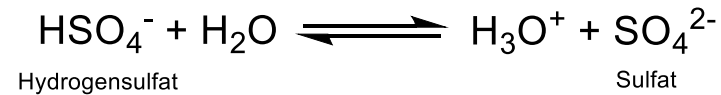
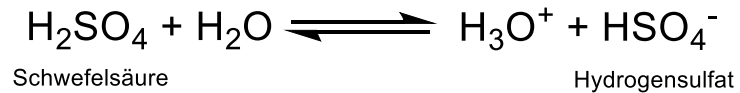


## Mehrprotonige Säuren

### Einprotonige Säuren



### Zweiprotonige Säuren

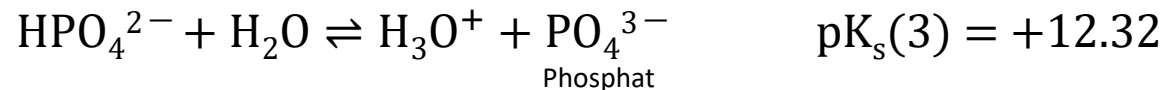




# Säure-Base-Chemie

## Dreiprotonige Säuren

z.B. Phosphorsäure  $\text{H}_3\text{PO}_4$



Für Protonen mehrprotoniger Säuren ist die Tendenz der Abgabe verschieden groß.

→ für die einzelnen Protolyseschritte mehrprotoniger Säuren gilt:

$$K_s(1) > K_s(2) > K_s(3) \quad \text{bzw.} \quad \text{pK}_s(1) < \text{pK}_s(2) < \text{pK}_s(3)$$

da  $\text{H}^+$  leichter aus einem neutralen Molekül abspaltbar ist als aus einem negativ geladenen Ion

Für Gesamtreaktion mehrprotoniger Säuren gilt:

$$K_s(\text{ges}) = K_s(1) \cdot K_s(2) \cdot K_s(3) \quad \text{bzw.} \quad \text{pK}_s(\text{ges}) = \text{pK}_s(1) + \text{pK}_s(2) + \text{pK}_s(3)$$

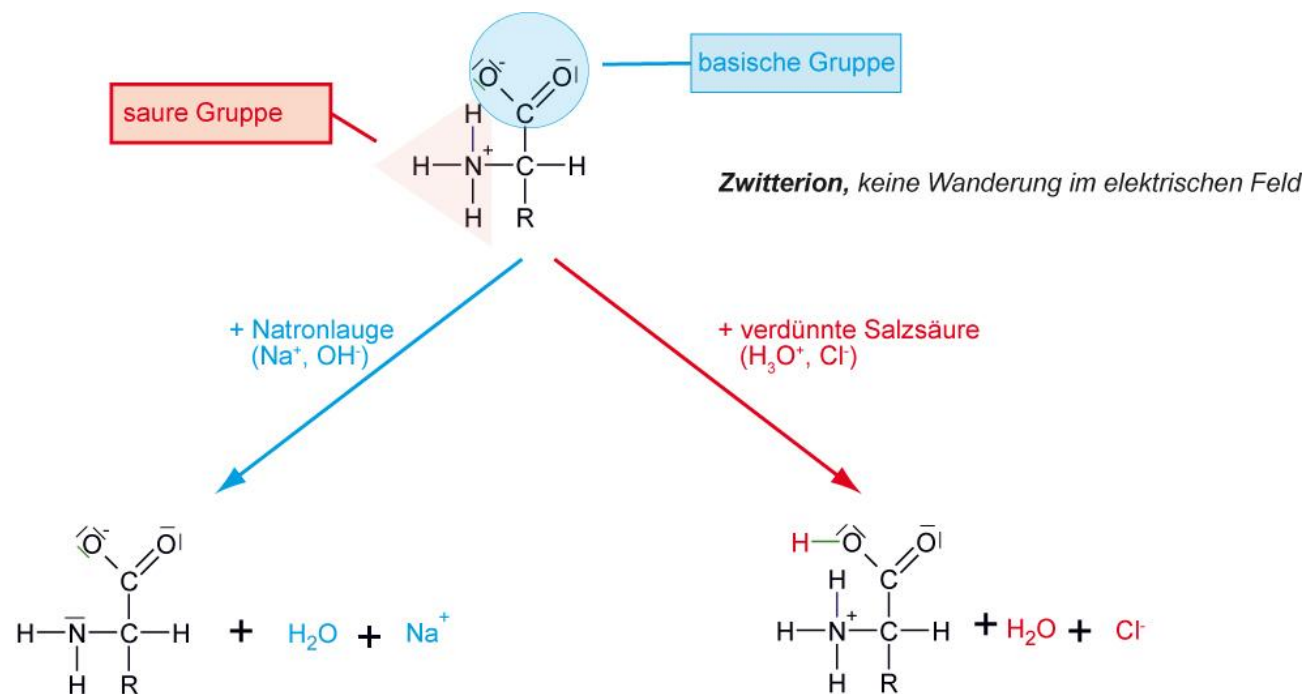
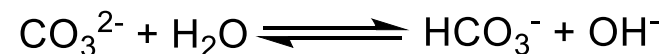
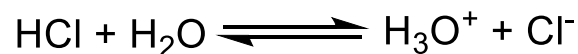
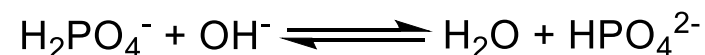
# Säure-Base-Chemie

## Ampholyte – Was ist ein Ampholyt?

Manche Verbindungen oder Ionen, sogenannte **Ampholyte**, können sowohl Protonen aufnehmen als auch abgeben, je nachdem, ob ein stärkerer Protonendonator oder Protonenakzeptor anwesend ist.

Einfache Beispiele:  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , Aminosäuren, ...

Beispiele für Ampholyte sind  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$



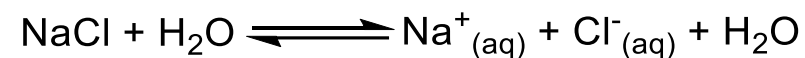
# Säure-Base-Chemie

## Protolysereaktionen beim Lösen von Salzen – pH-Werte von Salzen

### 1. Salze aus einer starken Säure mit einer starken Base

z.B. NaCl, NaClO<sub>4</sub>

- keine Aciditätsänderungen, weil die Kationen überaus schwache Säuren und die entstehenden Anionen überaus schwache Basen darstellen

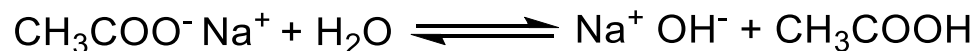


pH = 7    neutral

### 2. Salze aus einer schwachen Säure mit einer starken Base

z.B. CH<sub>3</sub>COONa, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>S

- werden durch die korrespondierende Base der Säure beeinflusst und reagieren in wässriger Lösung alkalisch



$$pK_S + pK_B = 14$$

$$pOH = \frac{1}{2}(pK_B - \lg c_0)$$

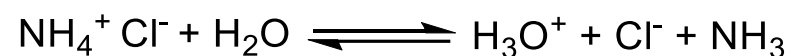
$$pH = 14 - pOH$$



### 3. Salze aus einer schwachen Base mit einer starken Säure

z.B.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$

- werden durch die korrespondierende Säure der Base beeinflusst und reagieren in wässriger Lösung sauer

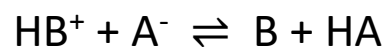


$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_s - \lg c_0)$$

### 4. Salze aus einer schwachen Säure mit einer schwachen Base

z.B.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_4\text{CN}$

- pH-Wert ist variabel und unabhängig von der Konzentration des Salzes



$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_s(\text{BH}^+) + \text{pK}_s(\text{HA}))$$



**Ampholyte**

*Wichtig bei Titration von  
z.B. Phosphorsäure!*



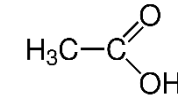
## Säure-Base-Chemie



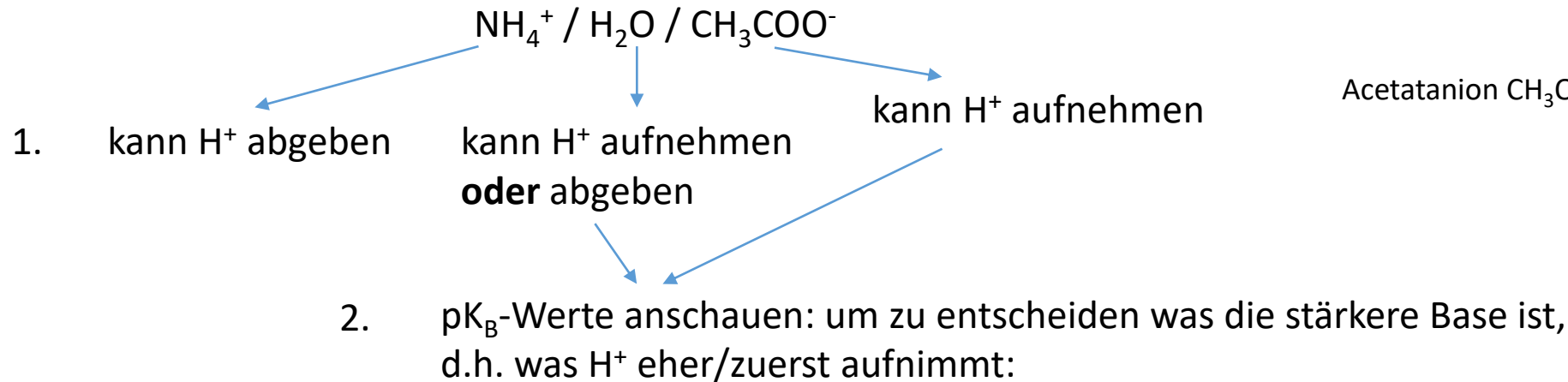
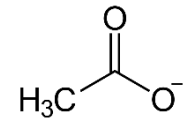
## Ampholyte (Salze aus einer schwachen Säure und bzw. mit einer schwachen Base)

z.B.: Ammoniumacetat  $\text{NH}_4^+ \text{OAc}^-$  in  $\text{H}_2\text{O}$  lösen  $\text{CH}_3\text{COO}^- = \text{OAc}^-$

Essigsäure  $\text{CH}_3\text{COOH}$  abgekürzt HOAc



Acetatanion  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  abgekürzt  $\text{OAc}^-$



$\text{NH}_4^+$	/	$\text{H}_2\text{O}$	/	$\text{CH}_3\text{COO}^-$
$\text{pK}_\text{s} = 9,25$		$\text{pK}_\text{s} = 0$		$\text{pK}_\text{s} = 4,75$
$\text{pK}_\text{B} = 14 - 9,25 = 4,75$		$\text{pK}_\text{B} = 14$		$\text{pK}_\text{B} = 14 - 4,75 = 9,25$

## Säure-Base-Chemie



→ Vergleich:  $pK_B(\text{H}_2\text{O}) > pK_B(\text{CH}_3\text{COO}^-)$   
 $14 > 9,25$

→  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  ist eine stärkere Base als  $\text{H}_2\text{O}$  →  $\text{NH}_4^+$  gibt  $\text{H}^+$  an  $\text{OAc}^-$  statt  $\text{H}_2\text{O}$  ab

→ Reaktion:  $\text{NH}_4^+ + \text{OAc}^- \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{HOAc}$

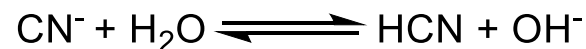
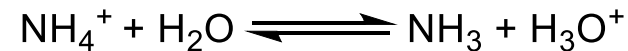
Ammoniumacetat  $\text{NH}_4\text{OAc}$  ist ein Ampholyt, da es  $\text{H}^+$  auf- und abgeben kann.

pH-Wert-Berechnung: Gleichung für Ampholyte verwenden:

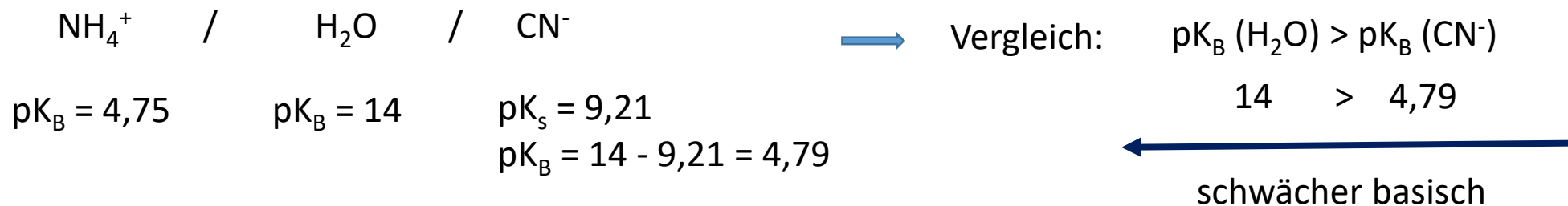
$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_s(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) + \text{p}K_s(\text{HOAc}/\text{OAc}^-)) = \frac{1}{2}(9,25 + 4,75) = 7$$

z.B.: Ammoniumcyanid  $\text{NH}_4^+ \text{CN}^-$  in  $\text{H}_2\text{O}$  lösen

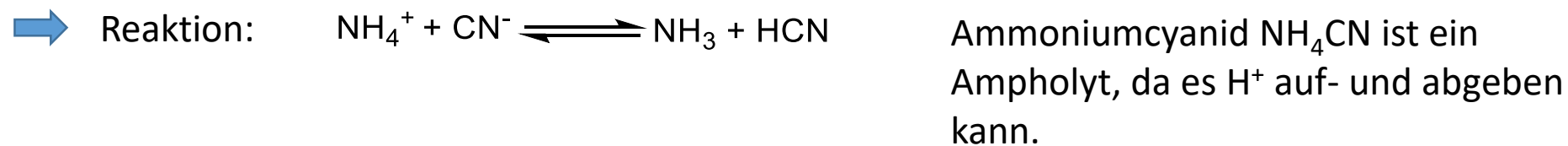
was läuft in  $\text{H}_2\text{O}$  ab?



## Säure-Base-Chemie



$\longrightarrow$  Cyanid ist eine stärkere Base als  $\text{H}_2\text{O}$



pH-Wert-Berechnung: Gleichung für Ampholyte verwenden:

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_s(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) + \text{pK}_s(\text{HCN}/\text{CN}^-)) = \frac{1}{2}(9,25 + 9,21) = 9,23$$

# Säure-Base-Chemie



Quelle: Prof. Daumann

## Regeln:

- Nicht alle Salzlösungen reagieren neutral, sondern manche (zum Beispiel  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) sauer, andere (zum Beispiel  $\text{KCN}$ ) basisch. Die saure oder basische Reaktion verursachenden überschüssigen  $\text{H}_3\text{O}^+$  beziehungsweise  $\text{OH}^-$ -Ionen werden durch Protolyse der Kationen beziehungsweise Anionen gebildet. Der resultierende pH-Wert beim Auflösen von Salzen richtet sich nach der Acidität/Basizität der Ionen (aus den korrespondierenden Säuren/Basen).
- Salze starker Säuren und Basen reagieren neutral.
- Salze schwacher Säuren und starker Basen reagieren basisch.
- Salze starker Säuren und schwacher Basen reagieren sauer.



# Stex-Aufgabenbeispiele



## Stex-Aufgabenbeispiele:

- a) Berechnen Sie den pH-Wert einer  
 - 1 molaren Salzsäure  
 - 0.5 molaren Essigsäure.

Quelle: Prof. Daumann

4. Geben Sie an, ob und wie sich der pH-Wert ändert (Begründung, Reaktionsgleichungen!), wenn die folgenden Verbindungen in Wasser gelöst werden:
- Phosphor(V)säure,
  - Soda,
  - Ammoniumsulfat,
  - Natriumchlorid,
  - Chrom(III)chlorid!

### Säuren und Basen

- 1 Reagieren die folgenden Substanzen in wässriger Lösung sauer oder basisch? Welche Reaktionen sind dafür verantwortlich? Geben Sie die Reaktionsgleichungen an!
- a)  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  b)  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  c)  $\text{NH}_4\text{Br}$  d)  $\text{H}_3\text{BO}_3$

## Herbst 2017 / 44113 / Thema Nr. 1 / Aufgabe 3

3. Säuren und Basen
- 3.1 Welchen pH-Wert ( $< 7$ ,  $= 7$ ,  $> 7$ ) haben die Lösungen folgender Verbindungen in Wasser? Geben Sie eine aussagekräftige Reaktionsgleichung an!
- Kaliumcyanid
  - Borsäure
  - Aluminiumtrichlorid

# Säure-Base-Chemie

## Puffersysteme

Ein **Puffer** ist ein Stoffgemisch, dessen pH-Wert sich bei Zugabe einer Säure oder einer Base nur unwesentlich verändert.

Pufferlösungen enthalten eine **Mischung** aus einer **schwachen Säure** und ihrer **korrespondierenden Base**.

z.B. HOAc/OAc<sup>-</sup>

$$K_S = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad \longrightarrow \quad -\lg(K_S) = -\lg \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad \longrightarrow$$

$$-\lg(K_S) = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] - \lg \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad \longrightarrow \quad \text{p}K_S = \text{pH} - \lg \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad \longrightarrow$$

$$\text{pH} = \text{p}K_S + \lg \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

=

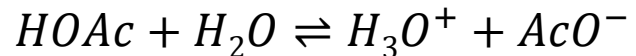
$$\text{pH} = \text{p}K_S - \lg \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

**Henderson-Hasselbalch-Gleichung**

# Säure-Base-Chemie

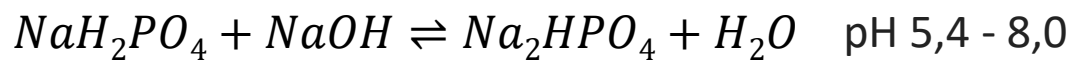
Beispiele:

**Acetat-Puffer**



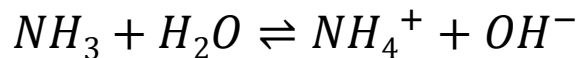
pH 3,7 - 5,7

**Phosphat-Puffer**

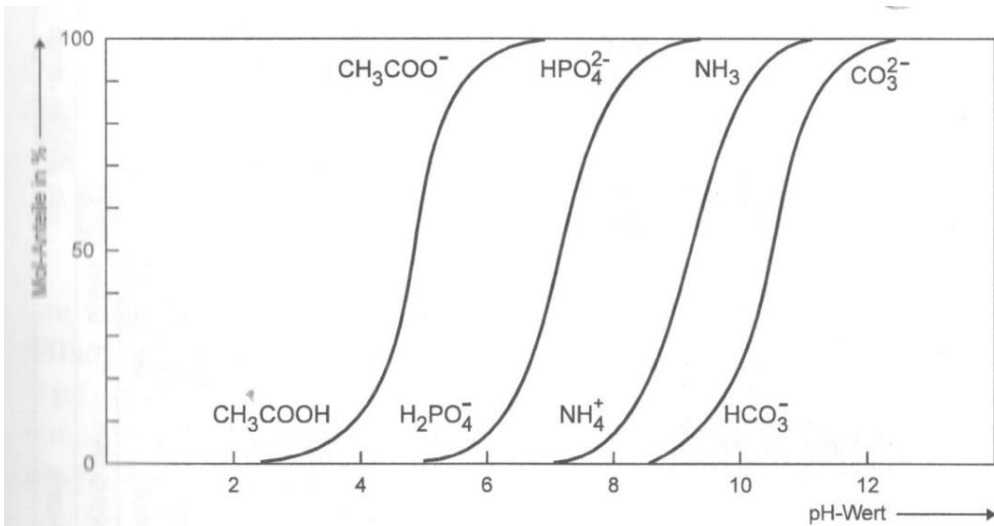


pH 5,4 - 8,0

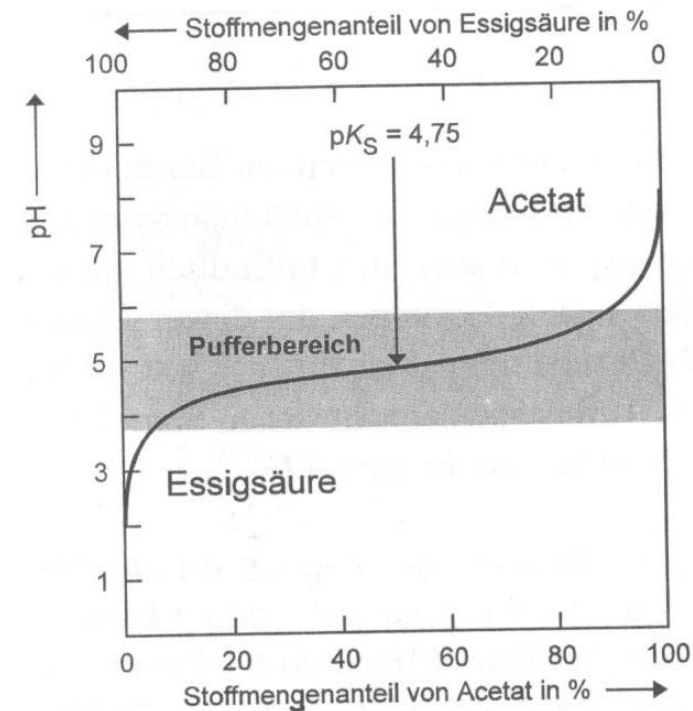
**Ammoniak-Puffer**



pH 8,2 - 10,2



Verschiedene Puffersysteme decken bestimmte Arbeitsbereiche von pH-Werten ab (hier von pH = 4...11).



# Säure-Base-Chemie

Sind die Konzentrationen  $[HA]$  und  $[A^-]$  gleich groß, so ist der pH-Wert gleich dem  $pK_s$ -Wert der Säure. Dieser pH-Wert stellt auch den Wendepunkt der Pufferungskurve dar.

**Bei Zugabe von  $H^+$  zum Puffersystem:** Protonen reagieren mit korrespondierender Base zu undissoziierter Säure  $\rightarrow$  Protolysegleichgewicht verschiebt sich nach links, die Protonen werden durch  $A^-$ -Ionen gepuffert und pH-Wert nimmt nur minimal ab. Erst wenn  $[A^-]/[HA]$ -Verhältnis von 1/10 unterschritten wird  $\rightarrow$  starke Abnahme des pH-Wertes bei weiterer  $H^+$ -Zugabe.

**Bei Zugabe von  $OH^-$  zum Puffersystem:**  $OH^-$ -Ionen reagieren mit undissoziierter Säure  $HA$  zu  $A^-$  und  $H_2O$   $\rightarrow$  beide Reaktionsprodukte tragen nicht zur pH-Änderung bei  $\rightarrow$  Protolysegleichgewicht verschiebt sich nach rechts,  $OH^-$ -Ionen werden von  $HA$  gepuffert. Erst wenn  $[A^-]/[HA]$ -Verhältnis von 10 erreicht wird  $\rightarrow$  starke Zunahme des pH-Wertes bei weiterer  $OH^-$ -Zugabe.

**Optimale Pufferwirkung bei:**  $[A^-]/[HA] = 1/1 \rightarrow pH = pK_s$

**Pufferbereich liegt bei  $pH = pK_s \pm 1$**

**Pufferkapazität:** Menge an Säure bzw. Base, die von einem Puffer ohne wesentliche Änderung des pH-Wertes abgefangen werden kann.

Die Wirksamkeit eines Puffersystems nimmt mit seiner Konzentration zu.



# Stex-Aufgabenbeispiele



Quelle: Prof. Daumann

## Stex-Aufgabenbeispiele:

3. Wodurch zeichnet sich eine Pufferlösung aus? Nennen Sie zwei Beispiele für solche Puffersysteme!

1) Was sind pH-Pufferlösungen? Woraus bestehen sie und worauf beruht ihre Wirkung? Geben Sie drei relevante Beispiele an (mit Reaktionsgleichungen)!

5. Wodurch zeichnet sich eine Pufferlösung aus? Nennen Sie zwei Beispiele aus dem Trennungsgang, bei dem Sie eine Pufferlösung einsetzen müssen.

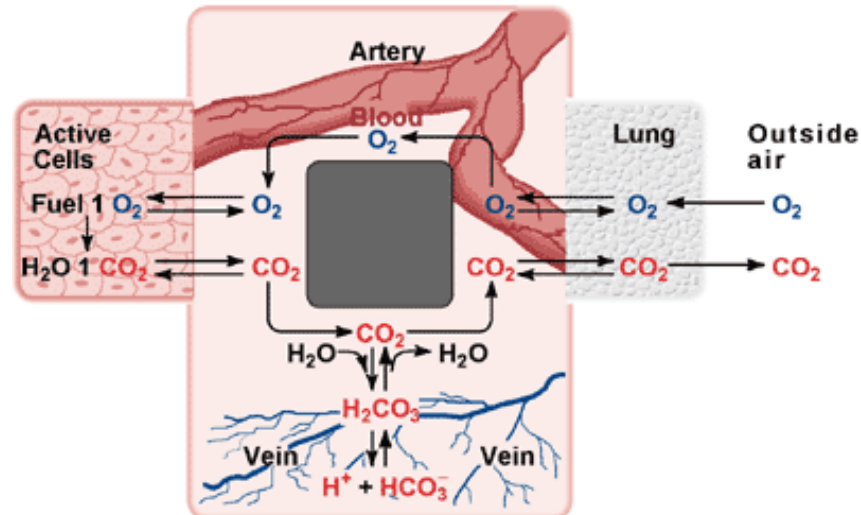
## 2. Analytische Chemie

- 2.1. a) Erläutern Sie den Zusammenhang zwischen der Pufferkapazität einer Pufferlösung, ihrem pH-Wert und dem  $pK_S$ -Wert der Puffersäure! Wie beeinflussen die Konzentration und die Zusammensetzung der Lösung die Pufferkapazität?
- b) Erläutern Sie anhand von Protolysegleichungen die Wirkungsweise des Puffersystems  $NH_4Cl/NH_3$  gegenüber  $H_3O^+$  und  $OH^-$  Ionen! Wann ist gegenüber diesen Ionen die Pufferkapazität der Pufferlösung erschöpft?
- c) Welchen pH-Wert besitzt eine Pufferlösung aus  $NH_4Cl$  und  $NH_3$ , in der die Säure und die korrespondierende Base jeweils in einer Konzentration von  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  vorliegen? ( $pK_B(NH_3) = 4,57$ )

4.1 Wieviel  $NH_4Cl$  muss Ammoniaklösung der Konzentration  $c = 0,1 \text{ mol/l}$  zugesetzt werden, um den pH-Wert neun einzustellen? ( $pK_B(NH_3) = 4,75$ )

## Beispiel für einen wichtigen Puffer

Lebenswichtig sind die Pufferwirkungen von Körperflüssigkeiten. Das menschliche Blut hat einen pH-Wert von  $7,4 \pm 0,05$ . Wäre Blut eine ungepufferte Flüssigkeit, würde schon der Genuss einer sauren Gurke erhebliche gesundheitliche Probleme mit sich bringen. Am Blutpuffer ist das System **Kohlensäure/Hydrogencarbonat** maßgeblich beteiligt. Bei Säurezusatz bildet sich aus dem Hydrogencarbonat Kohlensäure, die in Kohlenstoffdioxid und Wasser zerfällt. Nach der Einnahme saurer Speisen wird dann vermehrt Kohlenstoffdioxid ausgeatmet.

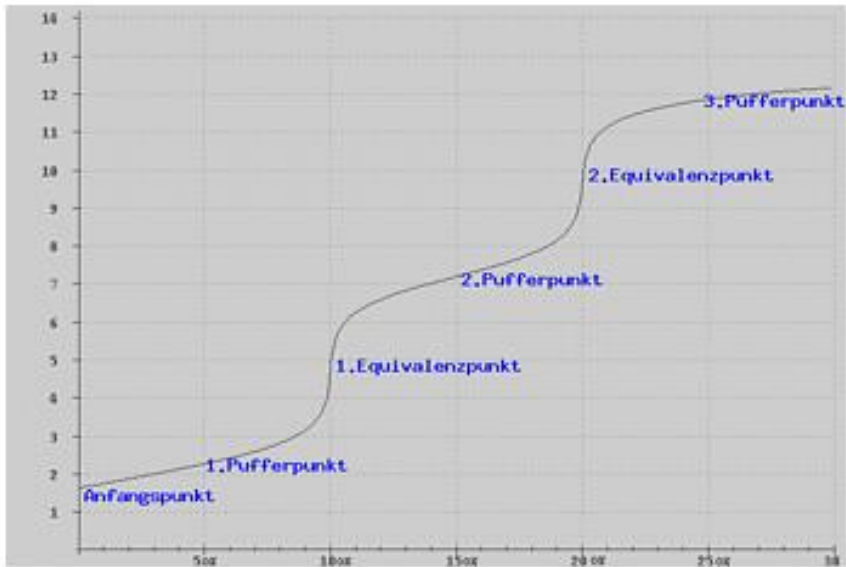


# Säure-Base-Chemie



Kommen wir wieder zurück zu den Titrationsen:

## Titration von Phosphorsäure



[https://www.cup.uni-muenchen.de/puchinger/B3/beispB3\\_6.html](https://www.cup.uni-muenchen.de/puchinger/B3/beispB3_6.html)

reagiert schwach basisch

← Kann nur Proton aufnehmen

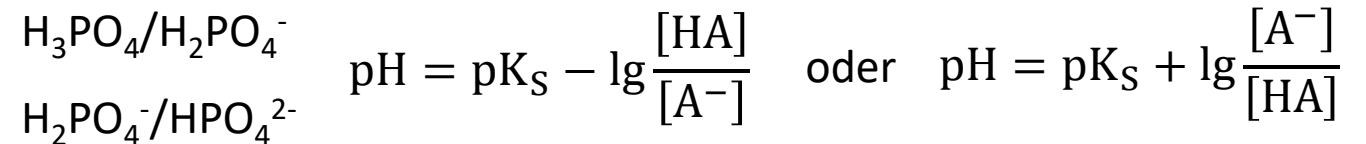


### Aufgabe 6

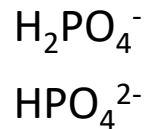
Skizzieren Sie die Titrationskurve für die Titration von 1 M Phosphorsäure mit 0,1 M Kalilauge! Beschriften Sie beide Achsen des Graphen und markieren Sie charakteristische Punkte! Aus welchen beiden Verbindungen stellen Sie einen Phosphatpuffer her und nach welcher Gleichung kann man den pH-Wert am Pufferpunkt berechnen?

- Anfangspunkt: Umsatz ist 0: nur Phosphorsäure vorhanden → keine starke Säure:  

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_s - \lg c_0)$$
- Zwei Pufferpunkte (da schwache Säure) : Henderson-Hasselbalch-Gleichung:



- Drei Äquivalenzpunkte:



können Proton aufnehmen **UND** abgeben: Ampholyte

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_s(\text{BH}^+) + \text{pK}_s(\text{HA}))$$

- Am Ende KOH: starke Base



# Stex-Aufgabenbeispiele



## Stex-Aufgabenbeispiele:

### 4. Analytik

In zwei Bechergläsern werden sowohl 100 mL einer 0.01 M Salzsäure als auch 100 mL einer 0.01 M Essigsäure vorgelegt und nacheinander mit einer 0.1 M Natronlauge titriert, wobei der pH-Wert als Funktion des zugetropften Volumens mit einer Glaselektrode kontinuierlich gemessen wird; Titrationsende ist jeweils nach Zugabe von 20 mL Natronlauge.

Zeichnen Sie die beiden gekennzeichneten Titrationskurven in ein gemeinsames Diagramm „pH als Funktion von mL zugegebenem  $V_{\text{NaOH}}$ “ möglichst präzise ein! Ermitteln Sie dazu vorher folgende Werte (Angabe der Rechnungen hilfreich, aber nicht erforderlich) und tragen die Ergebnisse klar gekennzeichnet und mit Zahlenwerten vorher ins Diagramm ein:

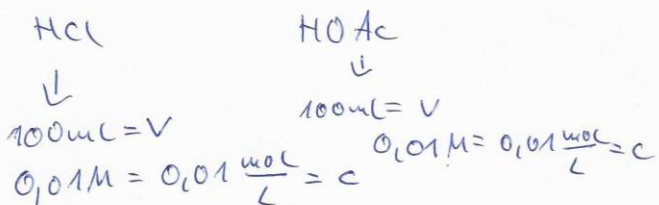
- 4.1 Auf der y-Achse: die pH-Werte der Salzsäure und der Essigsäure vor Titrationsbeginn (Hinweis:  $K_S(\text{Essigsäure}) = 1.78 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ )!
- 4.2 Auf der x-Achse das zugetropfte Volumen beim Erreichen des jeweiligen Äquivalenzpunktes!
- 4.3 Auf der y-Achse den pH-Wert der verwendeten Natronlauge und der in den Bechergläsern gemessene pH-Wert am Ende der Titration!
- 4.4 Markieren Sie direkt auf der Essigsäure-Kurve den Pufferpunkt (pH-Wert und Volumen NaOH), bei dem die größte Pufferwirkung besteht!





# Stex-Aufgabenbeispiele

pH-Wert am Anfang:



$\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+) \Rightarrow c(\text{H}^+)$  berechnen von 100ml der Säuren über Stoffmenge n

$$c = \frac{n}{V}$$

für beide Säuren:

$$n = c \cdot V = 0,01 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,1 \text{L} = 0,001 \text{mol}$$

$$\rightarrow c(\text{H}^+) = \frac{0,001 \text{mol}}{0,1 \text{L}} = 0,01 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

gleich, weil kein Verbrauch am Anfang durch Base

HCl:  
 $\text{pH} = -\lg(0,01) = 2$

HOAc:  
 $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_s - \lg(0,01))$   
 $\text{pK}_s = -\lg(1,78 \cdot 10^{-5})$   
 $= \frac{1}{2} (1,78 \cdot 10^{-5} - \lg(0,01))$   
 $= \frac{1}{2} (1,78 \cdot 10^5)$   
 $= \frac{1}{2} (4,75 - (-2)) = 3,37$

bei Zugabe von NaOH:

$$c(\text{H}^+) = \frac{n(\text{Säure}) - n(\text{Base})}{V_{\text{ges}}}$$

z.B.: wenn stehen würde: Punkt eintragen nach Zugabe von 2ml NaOH

$$V_{\text{ges}}: 100 \text{ml} + 2 \text{ml} = 102 \text{ml}$$

$$n(\text{Base}): n = c \cdot V = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,002 \text{L} = 0,0002 \text{mol}$$

$$n(\text{Säure}): n(\text{Säure Anfang}) = 0,001 \text{mol}$$

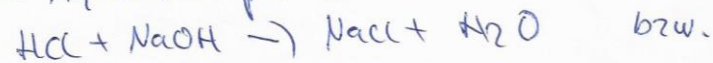
$$n(\text{Säure nach 2ml NaOH titiert}) = 0,001 \text{mol} - 0,0002 \text{mol}$$

$$c(\text{H}^+) = \frac{0,0008 \text{mol}}{0,102 \text{L}} = 0,0078 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 0,0008 \text{mol}$$

HCl:  $\text{pH} = -\lg(0,0078) = 2,1$

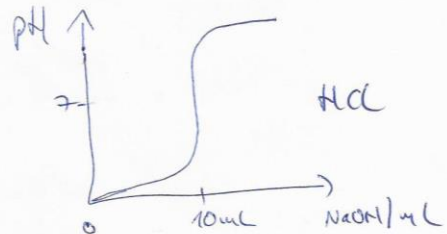
HOAc:  $\text{pH} = \frac{1}{2} (4,75 - \lg(0,0078)) = 3,43$

Am Äquivalenzpunkt:



$$c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) \quad \text{bzw.} \quad n(\text{H}^+) = n(\text{OH}^-)$$

$$c = \frac{n}{V} \rightarrow V_{\text{NaOH}} = \frac{n}{c_{\text{NaOH}}} = \frac{0,001 \text{ mol}}{0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} = 0,01 \text{ L} = 10 \text{ mL}$$



bei HOAc: am Äquivalenzpunkt liegt NaOAc vor



$$n(\text{OAc}^-) = n(\text{HOAc}) = 0,001 \text{ mol}$$

alles an HOAc in OAc verwandelt

$$V_{\text{ges}} = 100 \text{ mL} + 10 \text{ mL} = 110 \text{ mL} = 0,11 \text{ L}$$

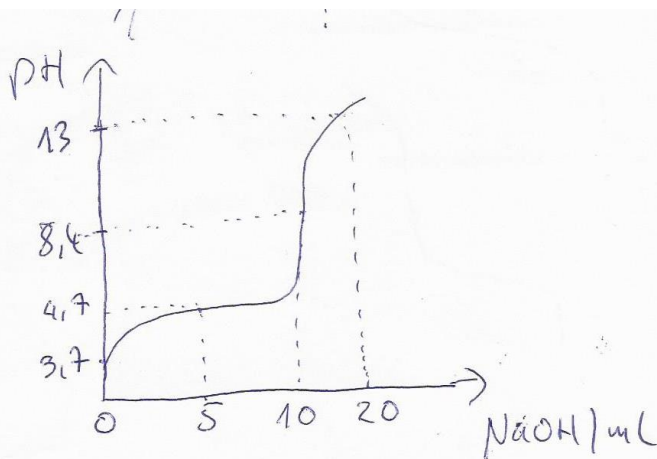
$$c(\text{OAc}^-) = \frac{0,001 \text{ mol}}{0,11 \text{ L}} = 0,009 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$pK_B = 14 - pK_S = 14 - 4,75 = 9,25$$

$$pOH = \frac{1}{2}(9,25 - \lg(0,009)) = \frac{1}{2}(9,25 - (-2,046)) = 5,6$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 5,6 = 8,4$$

# Beispiele



am Pufferpunkt:  $pH = pK_S$

→ Halbäquivalenzpunkt: 5 mL NaOH

Endpunkt:

$$pOH = -\lg(\text{OH}^-) = -\lg 0,1 = 1$$

$$\rightarrow pH = 14 - 1 = 13$$

# Stex-Aufgabenbeispiele



**Ähnliches Aufgabenbeispiel:** [https://www.cup.uni-muenchen.de/puchinger/B3/beispB3\\_4.html](https://www.cup.uni-muenchen.de/puchinger/B3/beispB3_4.html)

4. Es liegen 25 mL Salzsäure mit der Konzentration  $c(\text{HCl}) = 0,2 \text{ mol/L}$  vor. Titriert wird mit einer NaOH-Lösung, deren Konzentration  $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/L}$  ist. Der **pH-Wert** soll gegen den Verbrauch an Maßlösung in mL aufgetragen werden. Berechne Anfangs- und Äquivalenzpunkt der **Titration**. Welchen pH-Wert hat die Lösung am Ende der Titration nach Zugabe von 100 mL NaOH?

**Titration einer einprotonigen starken Säure mit einer starken einwertigen Base**  
Starke Säuren und Basen dissoziieren vollständig.

*pH-Wert am Anfangspunkt (0 mL Verbrauch NaOH):*

$$n(\text{HCl}) = c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) = 0,2 \text{ mol/L} \cdot 0,025 \text{ L} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = \frac{n(\text{Säure}) - n(\text{Base})}{V_{\text{ges}}}$$

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = \frac{5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} - 0 \text{ mol}}{0,025 \text{ L}} = 0,2 \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log c(\text{H}_3\text{O}^+)$$

$$\text{pH} = 0,7$$

*pH-Wert am Äquivalenzpunkt:*

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = c(\text{OH}^-)$$

$$\text{pH} = \text{pOH} = \frac{\text{p}K_{\text{W}}}{2}$$

$$\text{pH} = 7$$

$$V(\text{OH}^-) = \frac{n(\text{OH}^-)}{c_{\text{eq}}(\text{OH}^-)} = \frac{5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{0,1 \text{ mol/L}} = 0,05 \text{ L} = 50 \text{ mL}$$

*pH-Wert am Endpunkt (100 mL Verbrauch NaOH):*

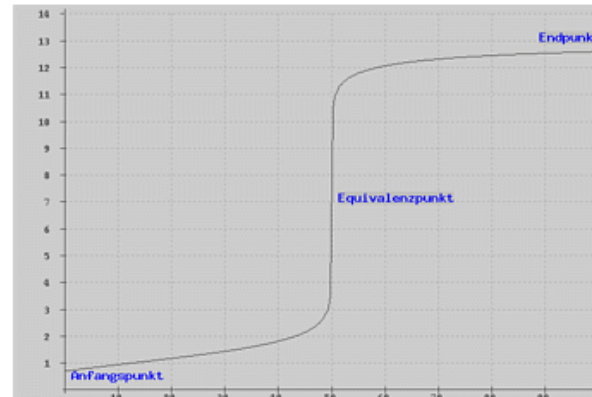
$$n(\text{NaOH}) = c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/L} \cdot 0,1 \text{ L} = 0,01 \text{ mol}$$

$$c(\text{OH}^-) = \frac{n(\text{Base}) - n(\text{Säure})}{V_{\text{ges}}}$$

$$c(\text{OH}^-) = \frac{0,01 \text{ mol} - 0 \text{ mol}}{0,125 \text{ L}} = 0,08 \text{ mol/L}$$

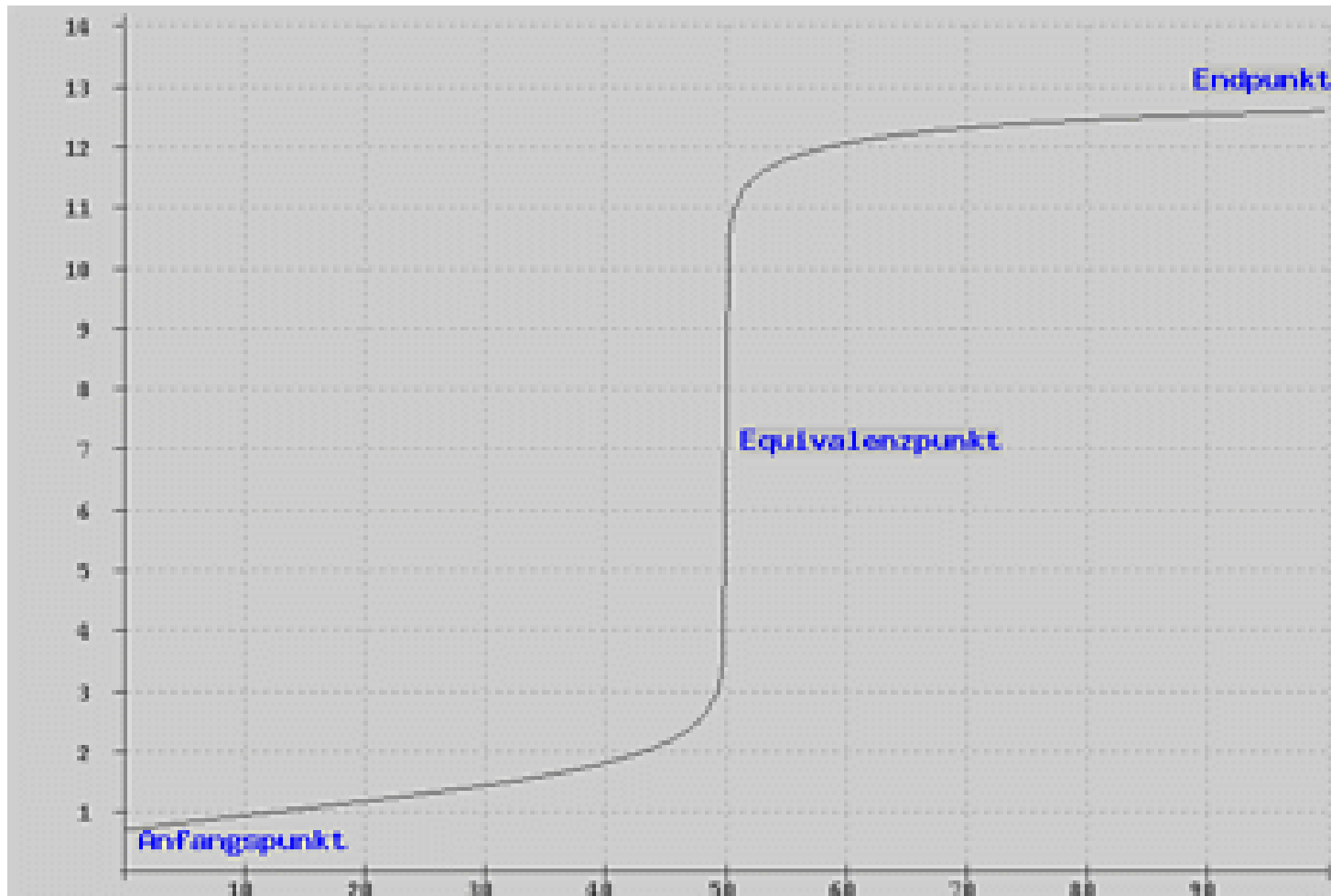
$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{W}} - \{-\log c(\text{OH}^-)\}$$

$$\text{pH} = 14 - 1,1 = 12,9$$





## Stex-Aufgabenbeispiele





# Stex-Aufgabenbeispiele

## Titration einer schwachen Säure mit einer starken Base

- Titration einer Probe von 50,0 mL Essigsäure mit Natronlauge. Beide Lösungen mit Konzentrationen von 0,100 mol/L.
- Vor der Zugabe der Natronlauge haben wir reine Essigsäure mit  $c_0(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}) = 0,100 \text{ mol/L}$ . Die Lösung hat einen pH-Wert von 2,87.
- Durch Zugabe der Natronlauge werden die Essigsäure-Moleküle in Acetat-Ionen überführt. Solange noch nicht alle Essigsäure verbraucht ist, sind Essigsäure-Moleküle und Acetat-Ionen in der Lösung vorhanden.
- Es handelt sich um eine Pufferlösung!
- Haben wir 10,0 mL Natronlauge zugegeben, so ist ein Fünftel der ursprünglichen Essigsäure in Acetat umgewandelt worden, vier Fünftel sind noch vorhanden. Das Konzentrationsverhältnis ist 4:1.

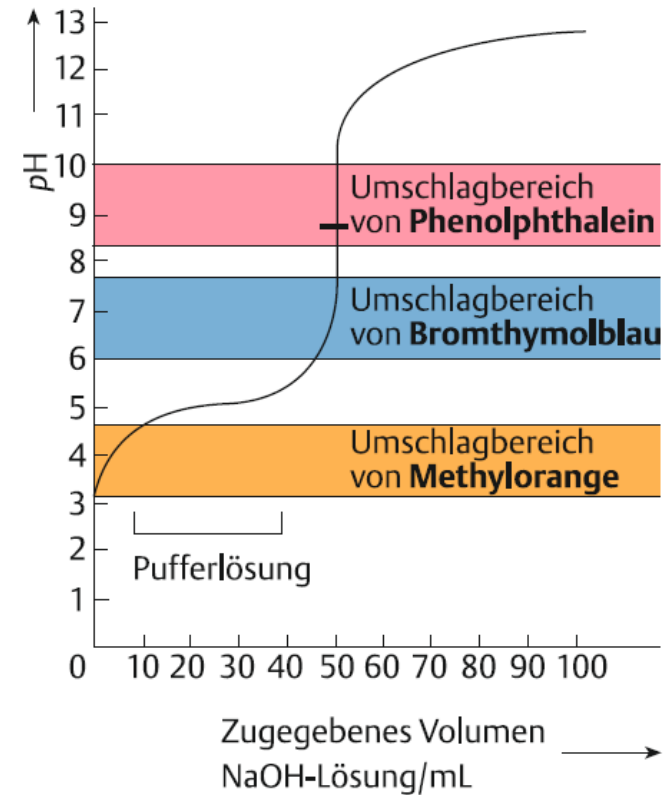


Abb. 19.2 Titrationskurve für die Titration von 50,0 mL Essigsäure (0,100 mol/L) mit Natronlauge (0,100 mol/L).

## Stex-Aufgabenbeispiele

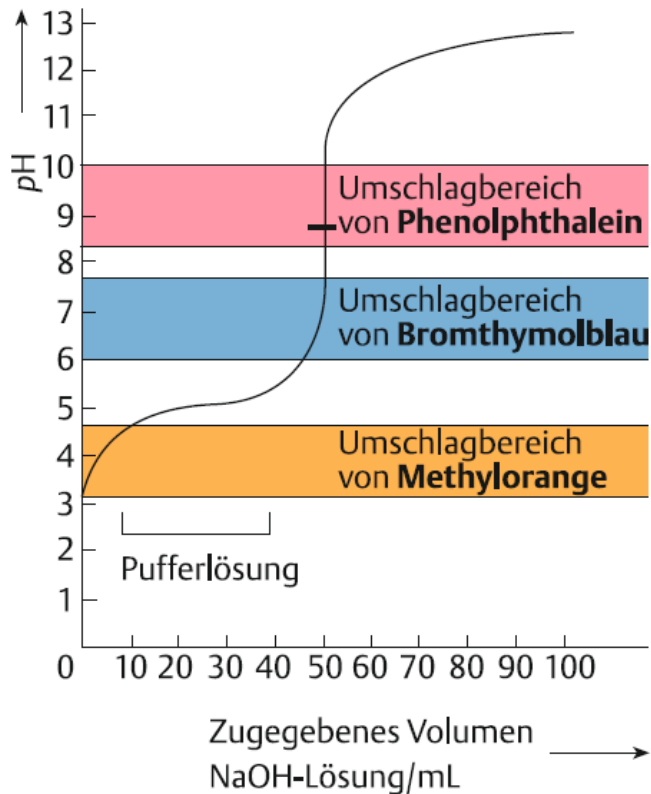


Abb. 19.2 Titrationskurve für die Titration von 50,0 mL Essigsäure (0,100 mol/L) mit Natronlauge (0,100 mol/L).

Haben wir 10,0 mL Natronlauge zugegeben, so ist ein Fünftel der ursprünglichen Essigsäure in Acetat umgewandelt worden, vier Fünftel sind noch vorhanden. Das Konzentrationsverhältnis ist 4:1.

$$\text{pH} = \text{p}K_s - \lg \frac{c(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H})}{c(\text{CH}_3\text{CO}_2^-)} = 4,74 - \lg \frac{4}{1} = 4,14$$

## Stex-Aufgabenbeispiele

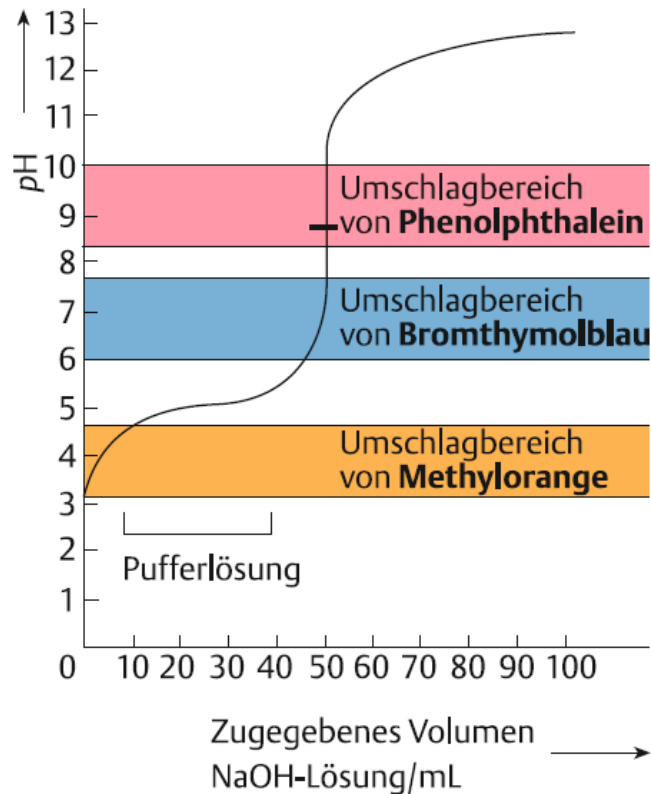


Abb. 19.2 Titrationskurve für die Titration von 50,0 mL Essigsäure (0,100 mol/L) mit Natronlauge (0,100 mol/L).

Beim Erreichen des Äquivalenzpunktes ist die gesamte Essigsäure exakt neutralisiert, es liegt eine reine Natriumacetat-Lösung vor, d. h. die Lösung einer reinen schwachen Base. In ihr sind 5,00 mmol Acetat-Ionen in 100 mL Lösung enthalten:

$$c(\text{CH}_3\text{CO}_2^-) = \frac{5,00 \text{ mmol}}{100 \text{ mL}} = 0,0500 \text{ mmol/mL}$$

Über Gleichung (19.13) (S. 301) berechnen wir den pH-Wert:

$$p\text{OH} = \frac{1}{2}(9,26 - \lg 0,0500) = 5,28$$

$$p\text{H} = 14 - p\text{OH} = 8,72$$

Im Äquivalenzpunkt ist die Lösung nicht neutral!!!  
Zugabe von weiterer Natronlauge bringt eine entsprechende Erhöhung der OH<sup>-</sup>-Ionenkonzentration, die nun den pH-Wert bestimmt; die Berechnung erfolgt wie bei der Titration von Salzsäure mit Natronlauge.

## Stex-Aufgabenbeispiele

Tab. 19.7 Stoffmengen und pH-Werte bei der Titration von 50,0 mL Essigsäure,  $c(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}) = 0,100 \text{ mol/L}$ , mit Natronlauge,  $c(\text{OH}^-) = 0,100 \text{ mol/L}$ .

zugegebene Menge NaOH/mL	Stoffmengenverhältnis $c(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H})/c(\text{CH}_3\text{CO}_2^-)$	überschüssige Menge OH <sup>-</sup> -Ionen $n(\text{OH}^-)/\text{mmol}$	pH
0,0	–	–	2,87
10,0	4/1	–	4,14
20,0	3/2	–	4,56
25,0	1/1	–	4,74
30,0	2/3	–	4,92
40,0	1/4	–	5,34
49,0	1/49	–	6,44
49,9	1/499	–	7,45
50,0	–	–	8,72
50,1	–	0,01	10,00
51,0	–	0,10	11,00
60,0	–	1,00	11,96
70,0	–	2,00	12,22
100,0	–	5,00	12,52

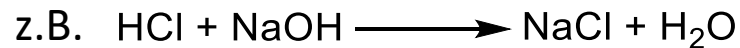
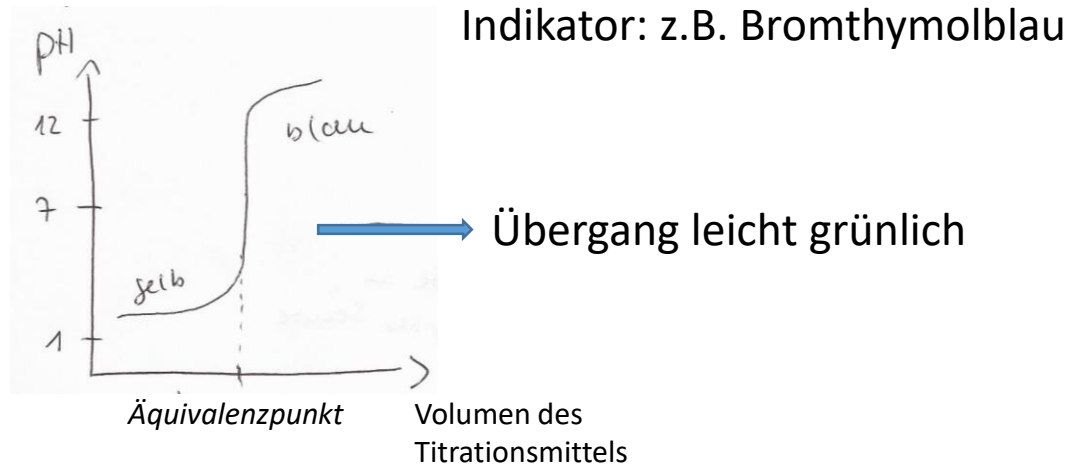


Titrationen

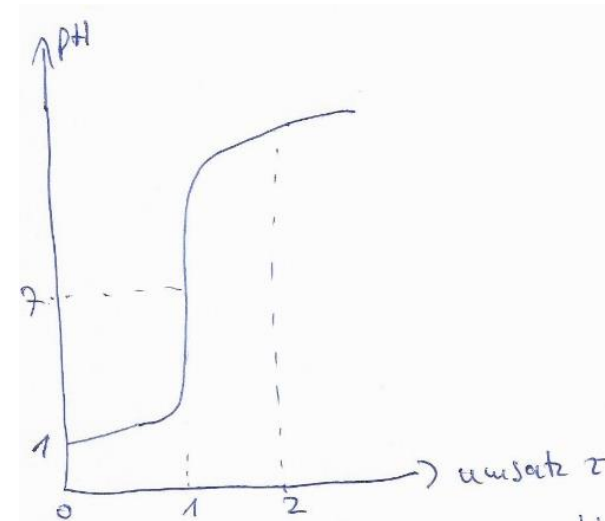
## a) starke Säure + starke Base

Indikatoren

z.B.: HCl (0,1 mol/L) wird mit NaOH (0,1 mol/L) titriert

 $\tau$  = Umsatz

Neutralisation

 $\tau = 0$ : am Anfang: nur HCl liegt vor  $\rightarrow c = 0,1 \text{ mol/L}$ 

da HCl eine starke Säure ist:

$$\text{pH} = -\lg(0,1) = 1$$

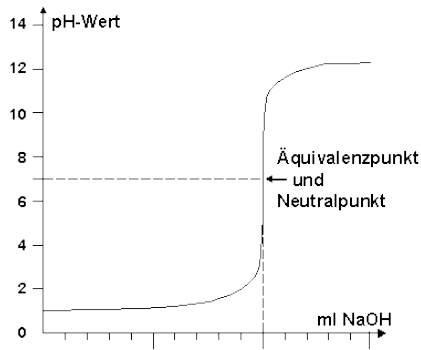
# Säure-Base-Chemie



$\tau = 1$ : alles was an HCl vorhanden ist, ist weg:  
= Äquivalenzpunkt



pH = 7



## b) schwache Säure + starke Base

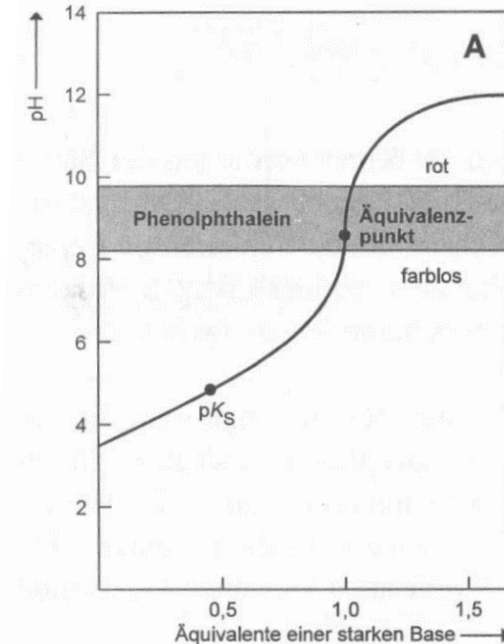
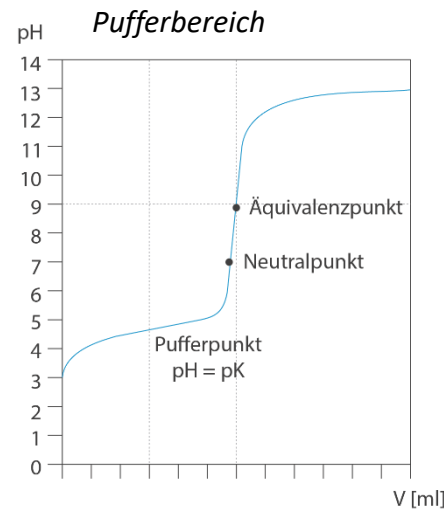
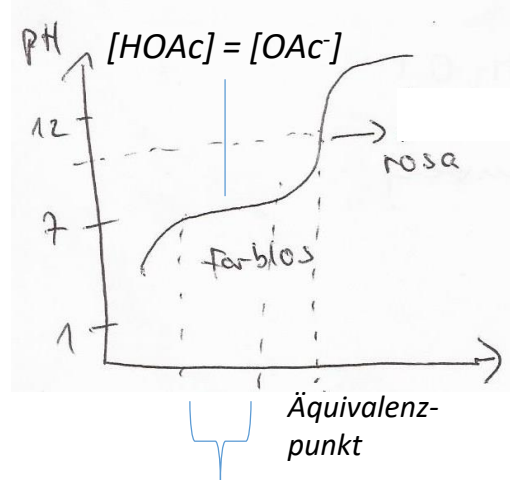
z.B. HOAc + NaOH



bzw.



↓  
Basisch →  
Phenolphthalein  
= Indikator



$\tau = 2$ : nur NaOH liegt noch vor  
da NaOH eine starke Base ist:

$$\text{pOH} = -\lg(0,1) = 1$$

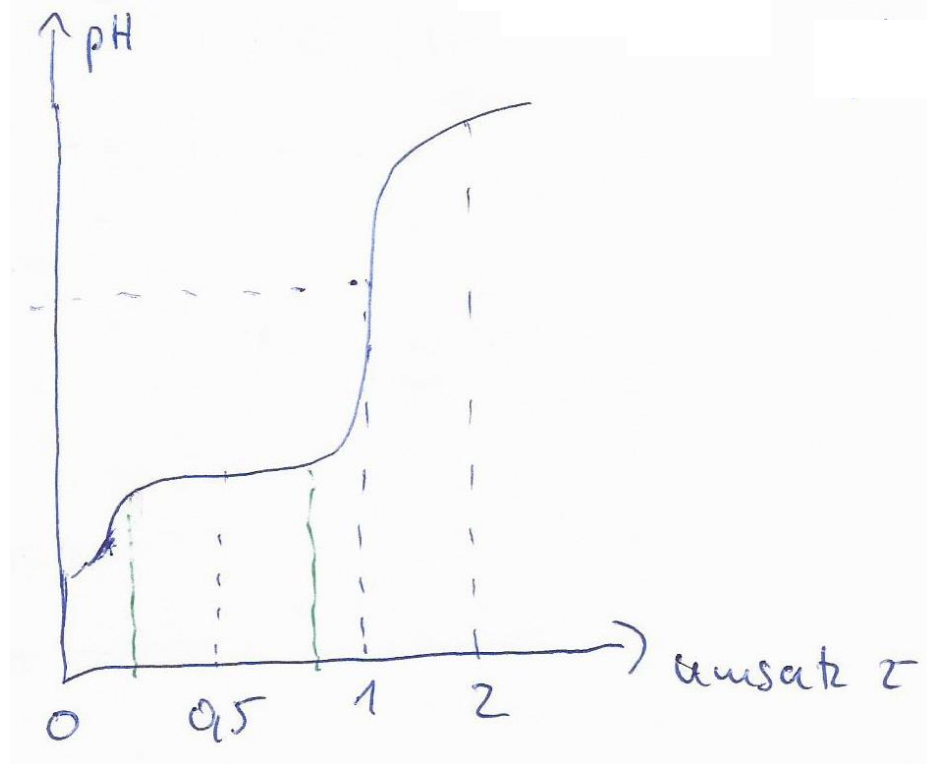
$$\text{pH} = 14 - 1 = 13$$

## Säure-Base-Chemie



z.B.: HOAc (0,1 mol/L) wird mit NaOH (0,1 mol/L) titriert

$\tau$  = Umsatz;  $pK_s$  (HOAc/OAc<sup>-</sup>) = 4,75



$\tau = 0$ : am Anfang liegt nur HOAc vor:

da HOAc eine schwache Säure ist:

$$pH = \frac{1}{2}(pK_s - \lg c_0) = \frac{1}{2}(4,75 - (-1)) = 2,87$$

$\tau = 0,5$ : HOAc und OAc<sup>-</sup> liegen in gleichen Mengen vor:



→ aber nicht alles an HOAc wurde „wegtitriert“ (da ja erst  $\tau = 0,5$ )

→ HOAc/OAc<sup>-</sup>

→ Pufferpunkt:  $pH = pK_s = 4,75$

Im Pufferbereich: Henderson-Hasselbalch-Gleichung:

$$pH = pK_s - \lg \frac{[HOAc]}{[OAc^-]}$$

# Säure-Base-Chemie



$\tau = 1$ : Äquivalenzpunkt

Es liegt nur  $\text{Na}^+\text{OAc}^-$  vor, das aber in  $\text{H}_2\text{O}$  basisch reagiert



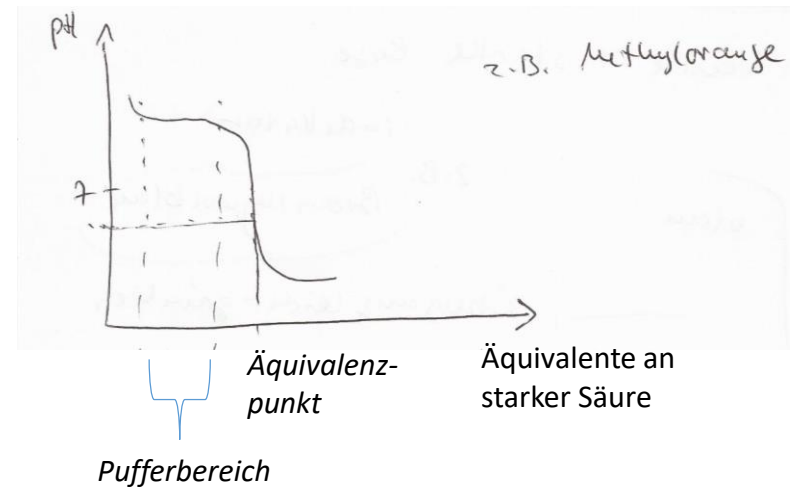
$$\text{pK}_B = 14 - \text{pK}_S = 14 - 4,75 = 9,25$$

$$\text{pOH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_B - \lg c_0) = \frac{1}{2}(9,25 - (-1)) = 5,12$$

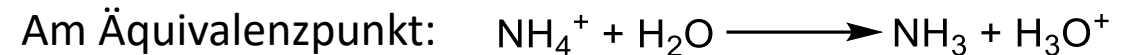
$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 5,12 = 8,8$$

→ Indikatoren verwenden, die einen Umschlagsbereich zwischen  $\text{pH} = 7$  und  $\text{pH} = 10$  haben

## c) starke Säure + schwache Base



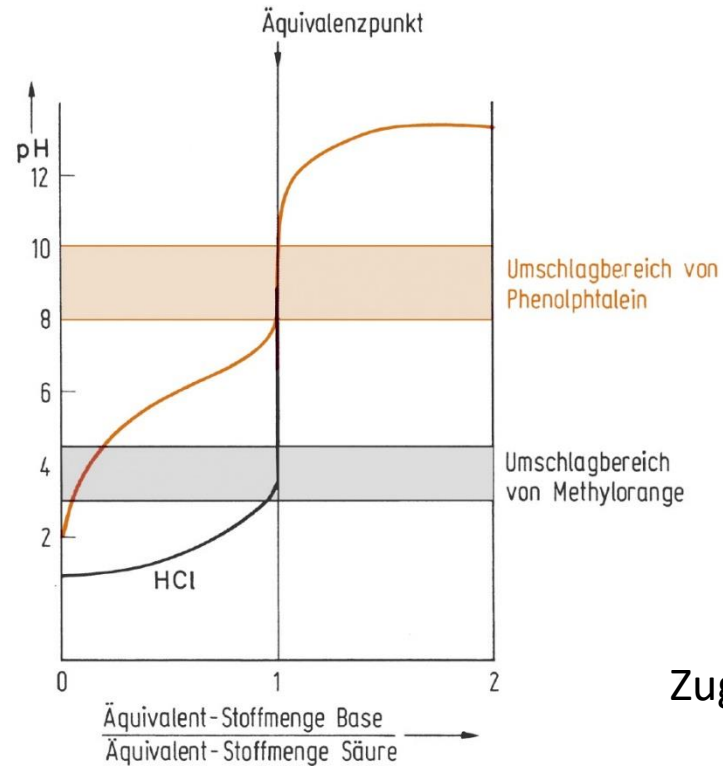
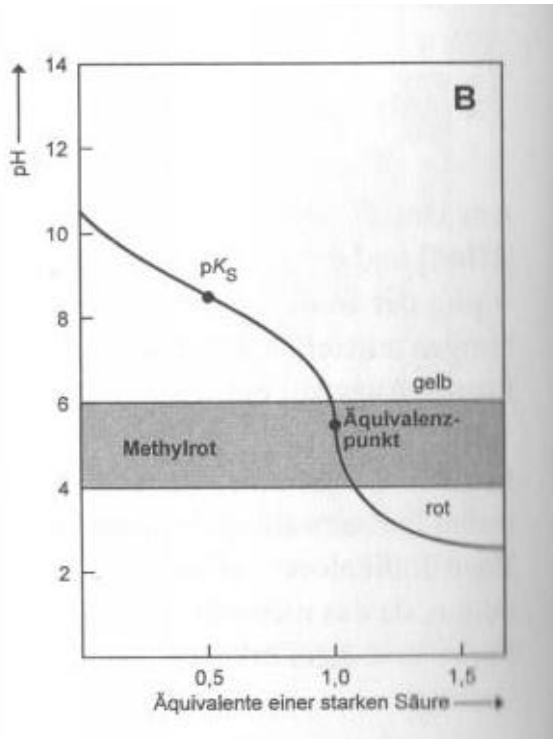
Im Pufferbereich:  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3 = 1:1$



→ Äquivalenzpunkt im Sauren



# Säure-Base-Chemie



© 2007 Walter de Gruyter, Riedel/Janiak: Anorganische Chemie.

## d) schwache Base + schwache Säure

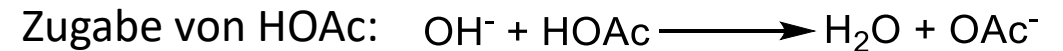
z.B.  $\text{NH}_3$  wird mit  $\text{HOAc}$  titriert



→ am Anfang ist die Lösung basisch → schwache Base:

$$\text{pK}_B = 14 - \text{pK}_s(\text{NH}_3/\text{NH}_4^+)$$

$$\text{pOH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_B - \lg c_0) \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH}$$



Im Pufferbereich:  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$  liegen vor

Weitere Zugabe von  $\text{HOAc}$  bis alles an  $\text{OH}^-$  bzw.  $\text{NH}_3$  verbraucht ist:

→ Äquivalenzpunkt

Umschlagsbereich der Indikatoren muss ermittelt werden

## Säure-Base-Chemie



Am Äquivalenzpunkt:  $\text{NH}_4^+ + \text{OAc}^- \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{HOAc}$  (Ammoniumacetat  $\text{NH}_4\text{OAc}$  ist ein Ampholyt, da es  $\text{H}^+$  auf- und abgeben kann.)

pH-Wert-Berechnung: Gleichung für Ampholyte verwenden:

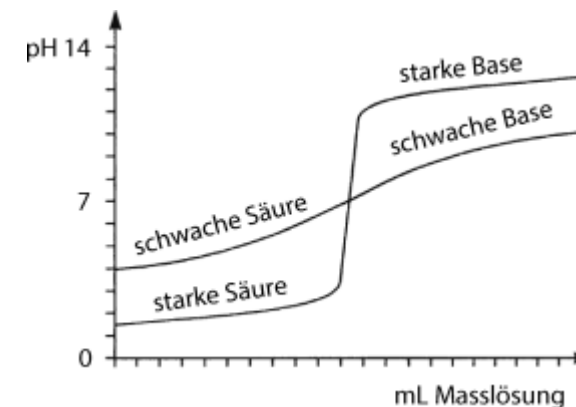
$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_s(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) + \text{pK}_s(\text{HOAc}/\text{OAc}^-)) = \frac{1}{2}(9,25 + 4,75) = 7$$

Weitere Zugabe von HOAc: → Pufferbereich:  $\text{OAc}^-/\text{HOAc}$  liegen vor

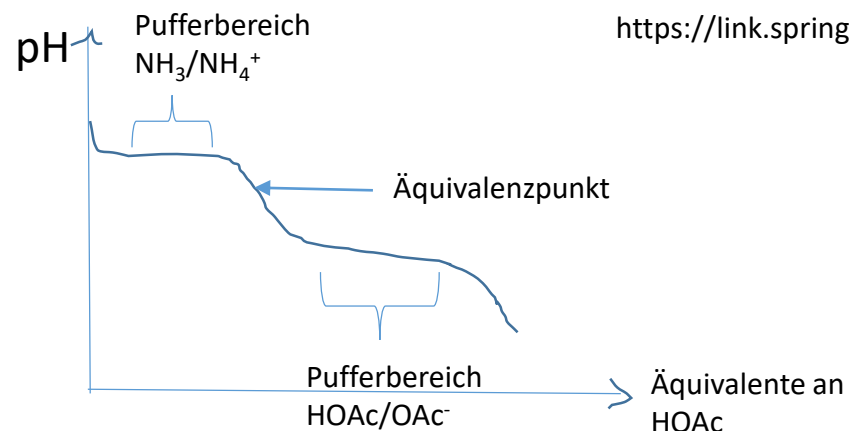
Weitere Zugabe von HOAc: HOAc und  $\text{NH}_4^+$  (als  $\text{NH}_4^+\text{OAc}^-$ , da Ladungen ausgeglichen sein müssen)

HOAc überwiegt: schwache Säure

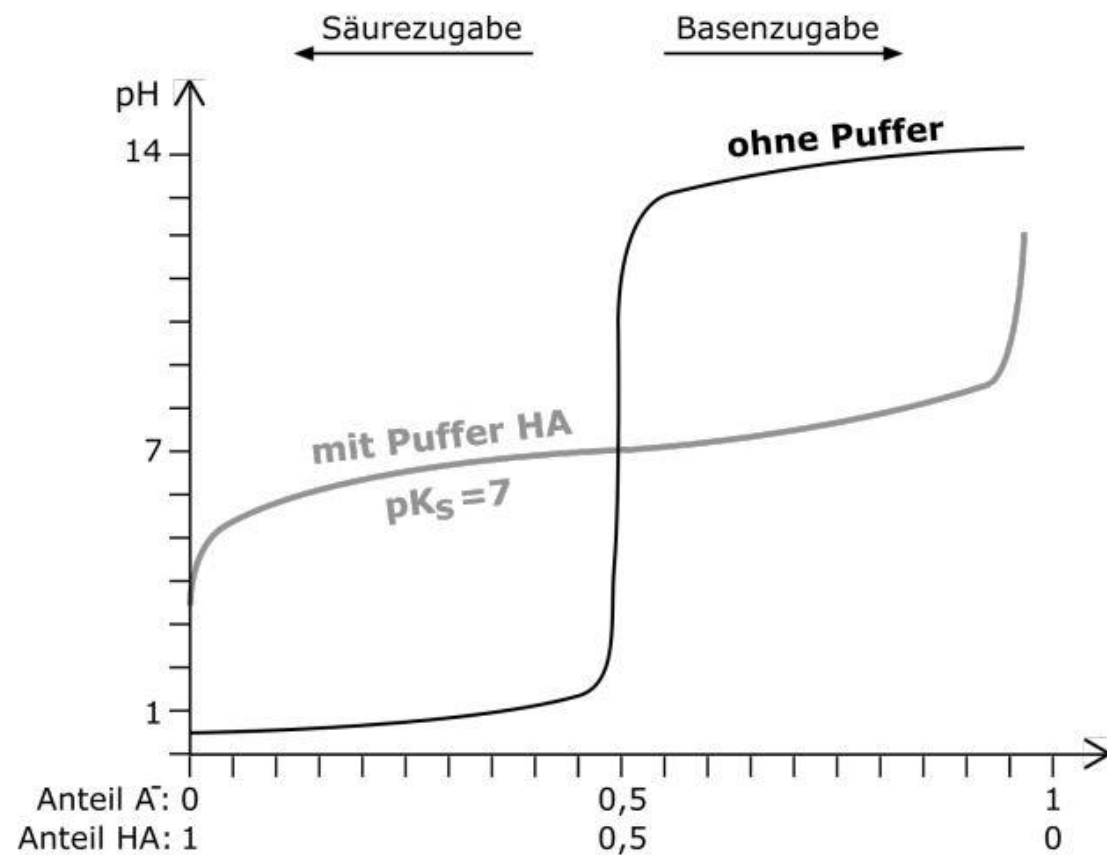
$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_s - \lg c_0)$$



[https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-0348-0972-6\\_4](https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-0348-0972-6_4)



## Säure-Base-Chemie



# Stex-Aufgabenbeispiele

## Stex-Aufgabenbeispiele:

4. Skizzieren Sie den Kurvenverlauf der Titration einer stark sauren Lösung von Glycin (Aminoethansäure) mit einer Natronlauge-Maßlösung ( $c = 1 \text{ mol L}^{-1}$ ) bis zum Titrationsgrad  $\tau = 1,5$ ! Zeichnen Sie in die Kurve alle auftretenden Äquivalenz- bzw. Halbäquivalenzpunkte ein!

(gegeben:  $pK_{B1} = 11,65$ ;  $pK_{B2} = 4,22$ )

**→ Titration von Aminosäuren!**



# Säure-Base-Chemie von Aminosäuren

Quelle: Prof. Daumann

- Aminosäuren (AS) = Aminocarbonsäuren
- In der Natur kommen ca. 500 AS vor, wobei 20-AS am Aufbau der Proteine beteiligt sind
- AS sind prinzipiell **Ampholyte**, d.h. sie beinhalten mit der Amino- bzw. der Carboxyl-Gruppe in wässriger Lösung Paare aus schwacher Säure und schwacher Base und stehen damit in enger Beziehung zum Salz Ammoniumacetat.

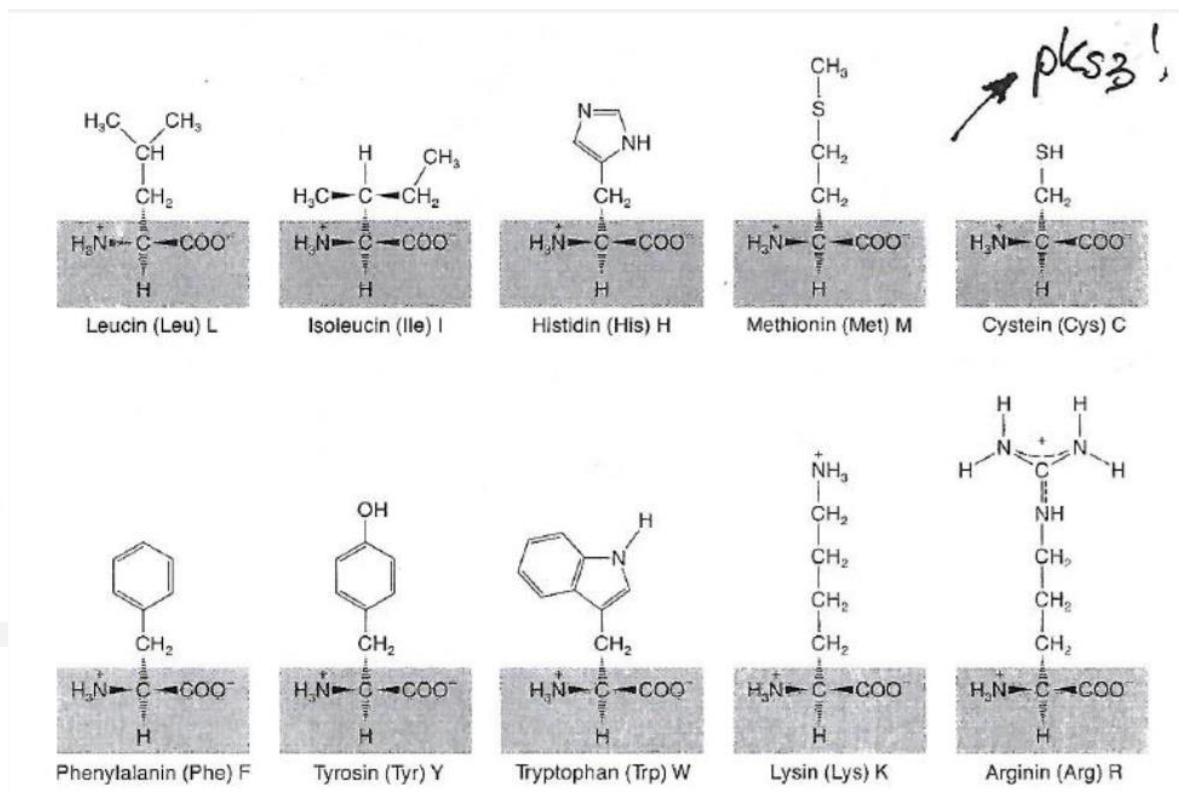
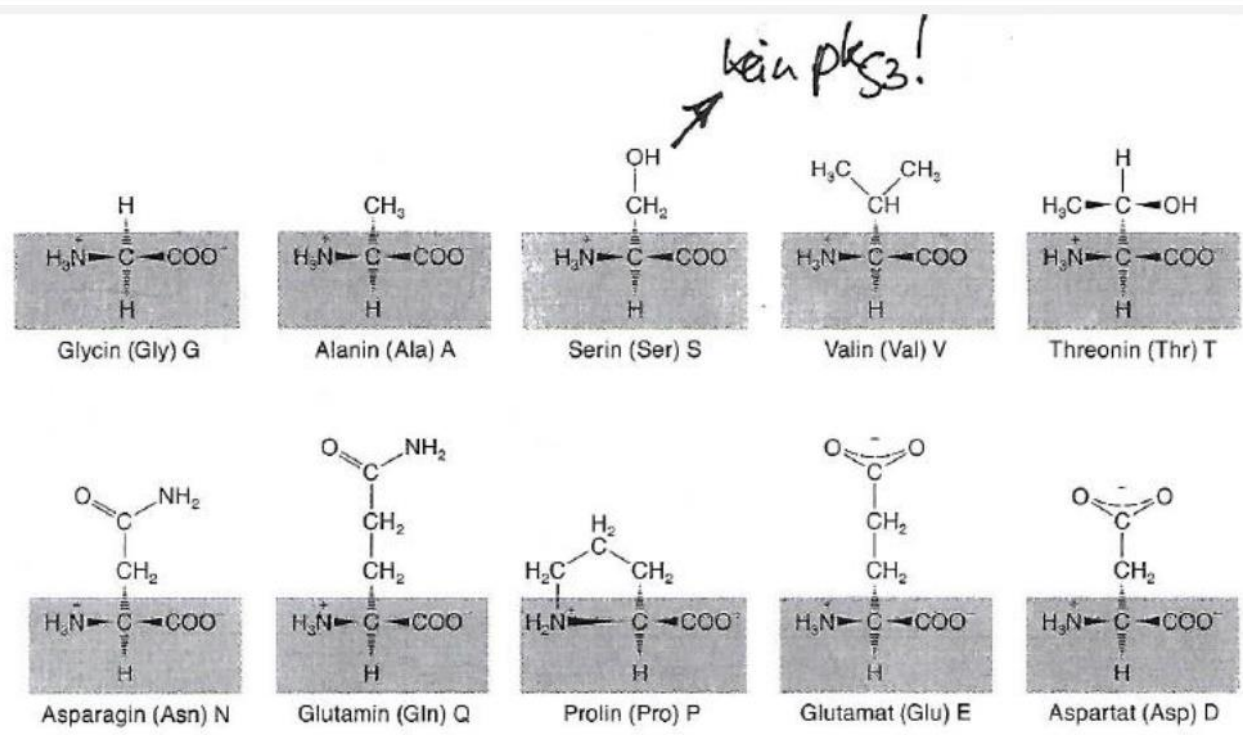
Aminosäuren sind Ampholyte. Deren wesentliche Kennzahlen können einer Titrationskurve entnommen werden. Eine Möglichkeit, eine alle Protolyseschritte umfassende Kurve zu erhalten, ist in der folgenden Abbildung genutzt worden. Diese zeigt die Titrationskurve der einfachsten Aminosäure, Glycin (Aminoessigsäure,  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$ ). Als Ampholyt liegt Glycin nach dem Auflösen in Wasser so vor, dass die stärkste saure Funktion (die COOH-Gruppe) deprotoniert und die stärkste basische Funktion (die  $\text{NH}_2$ -Funktion) protoniert ist. Es liegt also das **Zwitterion**  $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$  vor, das durch die Acidität der Ammoniumfunktion ( $\text{p}K_{\text{S}2}$ ) und die Basizität der Carboxylat-Funktion ( $\text{p}K_{\text{B}} = 14 - \text{p}K_{\text{S}1}$  mit  $\text{p}K_{\text{S}1}$  als der Säurekonstante der zu Carboxylat konjugierten Säure, der COOH-Funktion) gekennzeichnet ist.

*Aminosäuren – polyfunktionelle Moleküle*

Nomenklatur: Aminosäuren (AS) = Aminocarbonsäuren

$-\text{NH}_2$  = Aminogruppe;  $-\text{COOH}$  = Carboxylgruppe.

# Säure-Base-Chemie von Aminosäuren

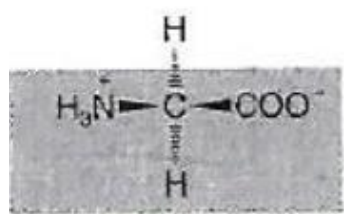


Quelle: Prof. Böttcher

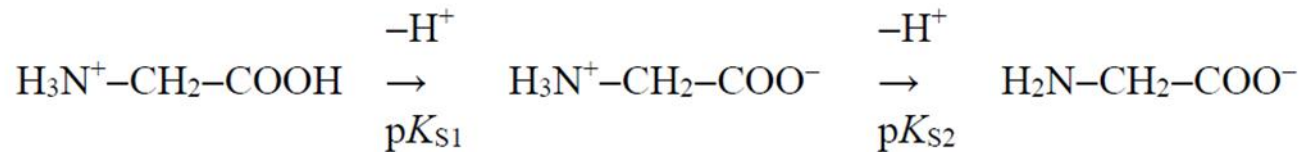
# Säure-Base-Chemie von Aminosäuren

Quelle: Prof. Daumann

- Titration von Glycin aus einer stark sauren Lösung Ausgangspunkt: die AS stellt in vollständig protonierter Form eine zweiprotonige Säure dar. Liegt Glycin in stark saurer Lösung vor, so ist auch die Aminogruppe (!) vollständig protoniert. Wird mit Lauge titriert, so stellen sich folgende Gleichgewichte ein:



Glycin (Gly) G

am IP: *vollständig* als Zwitterion $\text{H}_2\text{A}^+$  (Säure)

HA

 $\text{A}^-$  (Base)

(HA = korrespondierende Base)

(HA = korrespondierende Säure)

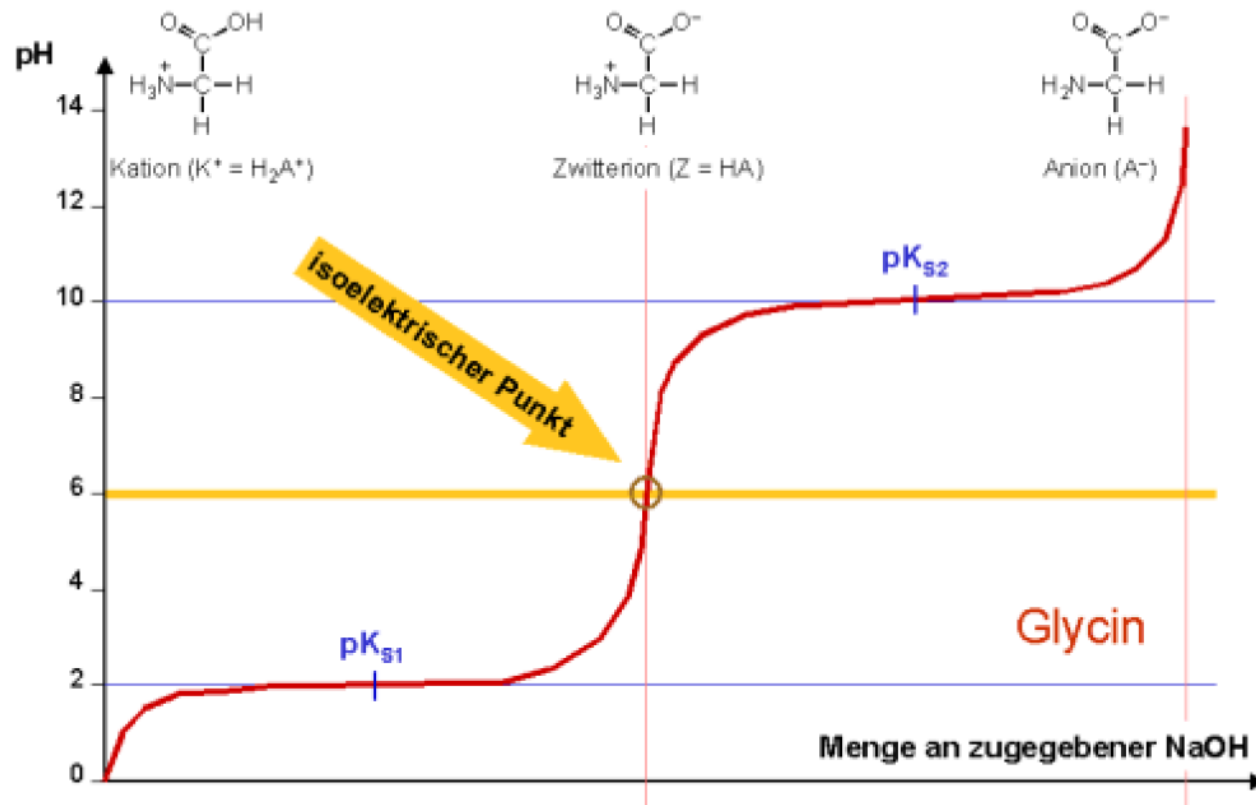
- Der  $\text{p}K_{\text{S}1}$  (2.35) im Vergleich zum  $\text{p}K_{\text{S}2}$  (9.78) zeigt, dass die Carboxylfunktion die stärkere Säure ist, also wird zuerst an diesem Ort eine Deprotonierung durch die zugesetzte Base erfolgen.



# Säure-Base-Chemie von Aminosäuren

Quelle: Prof. Daumann

- *Titration von Glycin aus saurer Lösung mit einer NaOH-Maßlösung:*
- (hier pH<sub>IP</sub> = 6.0; unterschiedliche Angaben in Literatur beachten!)



**Anfang:** Säure (HCl) und Aminosäure zusammen geben: Carboxylgruppe wird protoniert (→ Aminosäure „allein“ titrieren macht keinen Sinn)  
Carboxyl- und Aminogruppe sind protoniert.

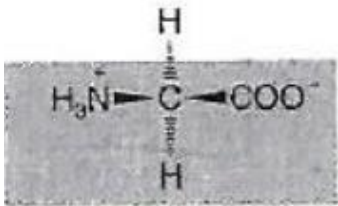
Dann fängt **Titration mit NaOH** erst an:  
→ Deprotonierung zuerst an COOH-Gruppe: es entsteht **Puffersystem** aus deprotonierter **COO<sup>-</sup>-AS** und noch nicht deprotonierter **COOH-AS**: am Pufferpunkt:  $[COO^-AS] = [COOH-AS]$   
→  $pH = pK_s$



# Säure-Base-Chemie von Aminosäuren



Alles an COOH-AS deprotoniert (umgesetzt zu COO<sup>-</sup>AS): **Äquivalenzpunkt = isoelektrischer Punkt**



Glycin (Gly) G

Zwitterion = Ampholyt liegt vor:

pH-Wert-Gleichung für Ampholyte:

$$\text{pH}_{\text{IP}} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{\text{S1}} + \text{p}K_{\text{S2}})$$

## Herleitung der Ampholyt-Gleichung

Quelle: Prof. Böttcher

Die Deprotonierung (bzw. Protonierung) der funktionellen Gruppen in Abhängigkeit vom pH-Wert lassen sich mit der Puffer-Gleichung beschreiben. Dabei gilt für die Carboxylfunktion:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{S1}} + \lg [\text{HA}]/[\text{H}_2\text{A}^+].$$

Für die Aminofunktion gilt:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{S2}} + \lg [\text{A}^-]/[\text{HA}].$$

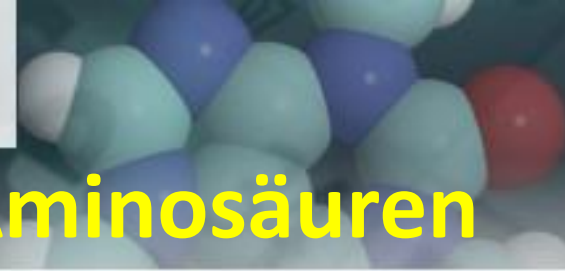
*Isoelektrischer Punkt (IP):* Anzahl der positiven Ladungen = Anzahl der negativen Ladungen, d.h. nach außen neutral, keine Ionen-Beweglichkeit im elektrischen Feld.

Herleitung des pH-Wertes (für neutrale AS), für den der IP erreicht ist (pH<sub>IP</sub>) aus der Puffergleichung: Umformen der beiden genannten Puffergleichungen ergibt

$$\lg [\text{H}_2\text{A}^+] = -\text{pH} + \text{p}K_{\text{S1}} + \lg [\text{HA}] \quad \text{bzw.}$$

$$\lg [\text{A}^-] = \text{pH} - \text{p}K_{\text{S2}} + \lg [\text{HA}].$$

Für den IP gilt:  $[\text{H}_2\text{A}^+] = [\text{A}^-]$ .



# Säure-Base-Chemie von Aminosäuren

Quelle: Prof. Böttcher

Gleichsetzen beider Gleichungen ergibt für den  $\text{pH}_{\text{IP}}$ :

$$-\text{pH}_{\text{IP}} + \text{p}K_{\text{S1}} + \lg [\text{HA}] = \text{pH}_{\text{IP}} - \text{p}K_{\text{S2}} + \lg [\text{HA}]$$

somit schließlich:

$$\text{pH}_{\text{IP}} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{\text{S1}} + \text{p}K_{\text{S2}}) \quad (\text{vgl. Gleichung im Praktikumsskript S. 34}).$$

In analoger Weise lassen sich die Gleichungen für die AS mit basischer bzw. saurer Seitenkette herleiten. (Üben Sie das doch einmal!)

Weitere Zugabe von NaOH: Deprotonierung der  $\text{NH}_3^+$ -Gruppe, wobei  $\text{NH}_2$ -Gruppe entsteht:  
Puffersystem mit Pufferpunkt:  $\text{pH} = \text{p}K_{\text{S}}$

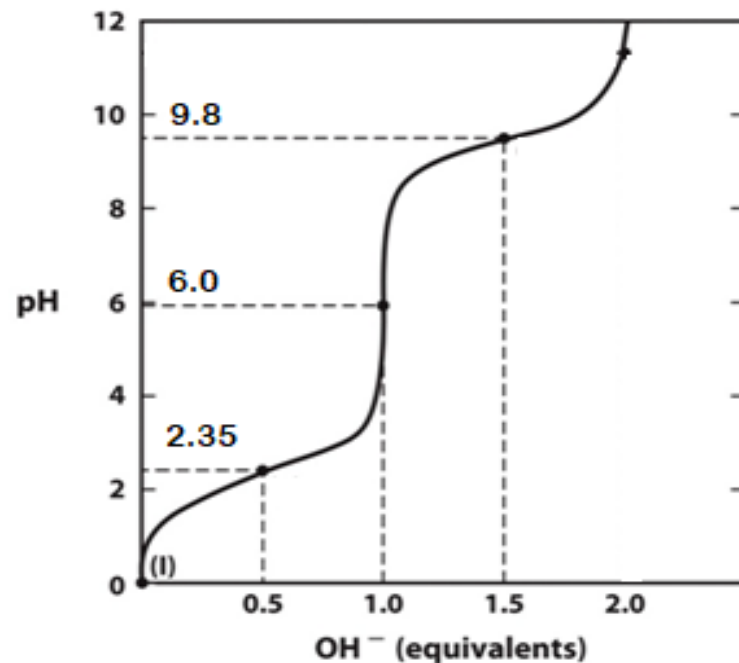
Am Anfang: pH-Wert der Säure: Konzentration muss gegeben sein:  
pH-Wert für starke Säuren

Am Ende: pH-Wert der Base mit der titriert wurde: Konzentration muss bekannt sein:  
pOH-Wert für starke Basen und daraus pH-Wert

# Säure-Base-Chemie von Aminosäuren

4. Skizzieren Sie den Kurvenverlauf der Titration einer stark sauren Lösung von Glycin (Aminoethansäure) mit einer Natronlauge-Maßlösung ( $c = 1 \text{ mol L}^{-1}$ ) bis zum Titrationsgrad  $\tau = 1,5$ ! Zeichnen Sie in die Kurve alle auftretenden Äquivalenz- bzw. Halbäquivalenzpunkte ein!

(gegeben:  $pK_{B1} = 11,65$ ;  $pK_{B2} = 4,22$ )



$$pK_{S1} = 14 - pK_{B1} = 2.35; \quad pK_{S2} = 14 - pK_{B2} = 9.78$$

Halbäquivalenzpunkte bei  $pH = 2.35$  und  $9.78$ : Henderson-Hasselbalch-Gleichung

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

am Pufferpunkt:  $pH = pK_S$

Äquivalenzpunkt bei  $pH = 6.07$ : Ampholyt:

$$pH = (pK_{S1} + pK_{S2}) / 2 = \frac{1}{2}(2,35 + 9,78) = 6,07$$

# Säure-Base-Chemie von Aminosäuren

Quelle: Prof. Böttcher

stark sauer: Kurve bei pH=0 anfangen

NaOH am Ende:  $\text{pOH} = -\lg(1) = 0 \rightarrow \text{pH} = 14$

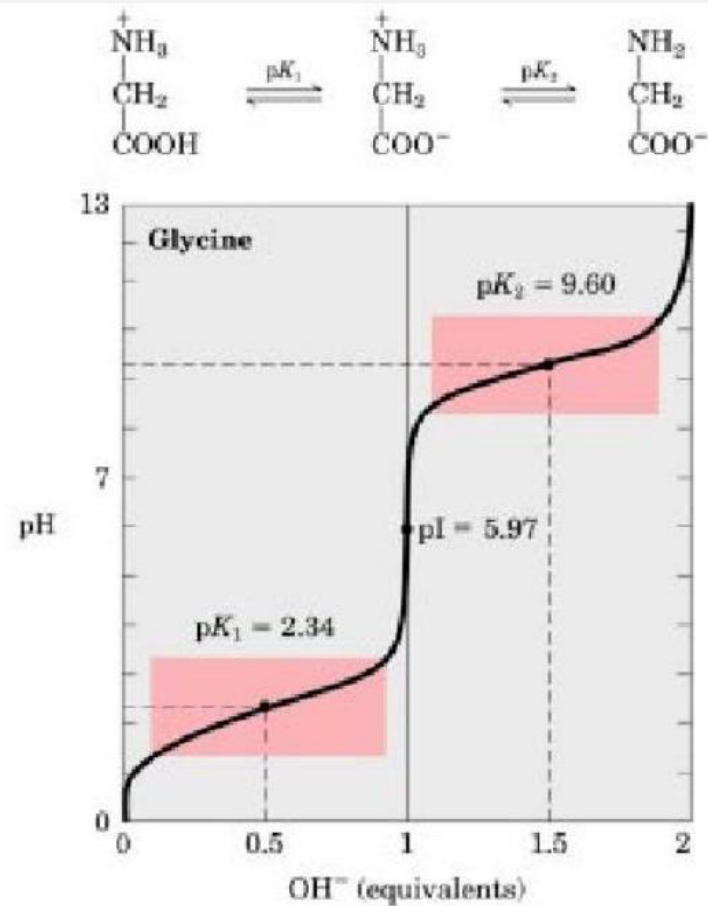


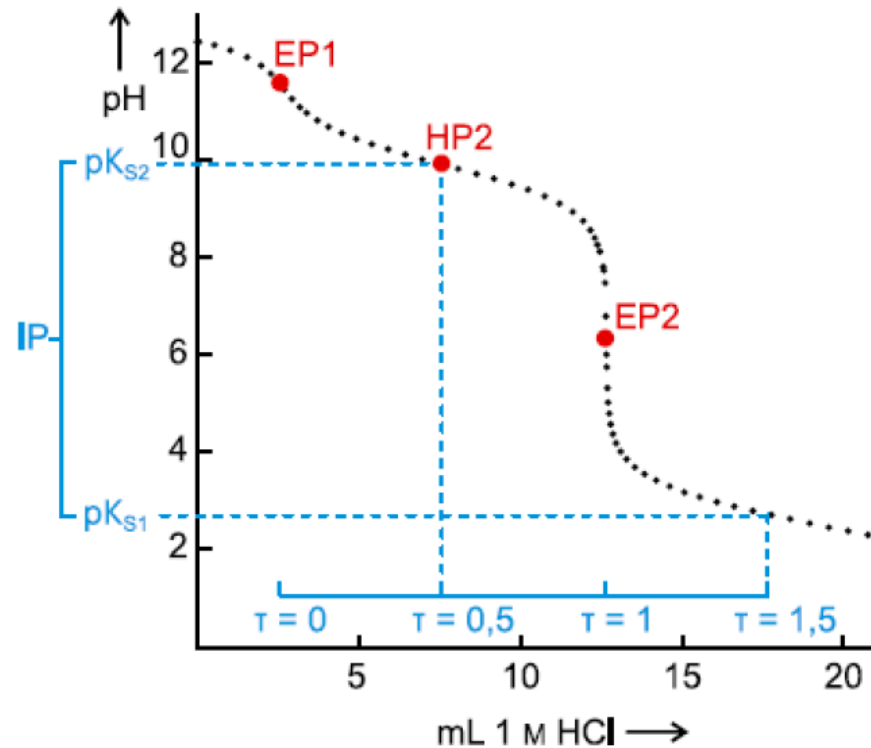
Abb. 2: Titrationskurve des Glycins



# Säure-Base-Chemie von Aminosäuren



überschüssige Natronlauge verbraucht. EP1 markiert daher den Startpunkt der eigentlichen Glycinat-Titration, den Titrationsgrad 0 ( $\tau = 0$ ).



Titration aus basischer Lösung: mit NaOH:

$NH_3^+$ -Gruppe wird deprotoniert



Dann wird mit Säure titriert:

Puffersystem entsteht: am Pufferpunkt  $pH = pK_S = 9,8$

Wenn alles an  $NH_2$  protoniert ist, entsteht Zwitterion:

Äquivalenzpunkt = isoelektrischer Punkt

Ampholyt-Gleichung für pH-Wert

Wird weiter Säure dazugegeben, wird auch die Carboxylat-Gruppe protoniert: es entsteht wieder ein Puffersystem



# Säure-Base-Chemie von Aminosäuren

Quelle: Prof. Böttcher

Bei  $\tau = 0,5$  ist der erste Pufferpunkt erreicht (im Messprotokoll HP2), bei dem gleiche Anteile Glycinat und Glycin vorliegen. Dabei ist die Hälfte des Glycinats an seiner basischsten Position, der Aminogruppe, protoniert worden – aus der Hälfte des Glycinats ist das Zwitterion  $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$  entstanden. Bei HP2 wird auf der Ordinate der  $\text{pK}_{\text{S}2}$ -Wert abgelesen, der **Säurekonstante der Ammoniumfunktion** (9,89; vgl. 9,78 in Voet & Voet, *Biochemistry*).

Die weitere Titration führt zu EP2. Hier ist alles Glycinat protoniert, so dass nur noch das Zwitterion vorliegt – der **isoelektrische Punkt** ist erreicht. Bis hierher wurden 1 mol Protonen zu 1 mol Glycinat zugefügt, der Titrationsgrad ist 1 ( $\tau = 1$ ). Wurde die Aminosäure eingewogen, so ergibt der Quotient aus der Einwaage in mg und der zugegebenen Menge Protonen in mmol die Molekülmasse der Aminosäure. Da bei Glycin an diesem Äquivalenzpunkt das Zwitterion vorliegt, liegt hier auch der isoelektrische Punkt (IP) des Glycins, auf dessen Bestimmung weiter unter eingegangen wird.

Durch Titration Bestimmung um welche Aminosäure es sich handelt  
 $n = m/M$



## Säure-Base-Chemie von Aminosäuren

Quelle: Prof. Böttcher

Bei der weiteren Titration wird ein zweiter Pufferpunkt und ein zweiter Äquivalenzpunkt erwartet. Im Vergleich mit einem verwandten Ampholyten wie Ammoniumacetat sind die meisten Aminosäuren aber so sauer, dass die Carboxylfunktion bei den üblichen Konzentrationen durch die zugesetzte Salzsäure nicht mehr protoniert wird und bei  $\tau = 2$  kein Wendepunkt mehr zu erkennen ist. Aus diesem Grund ist auch die Bestimmung von  $pK_{S1}$ , der **Säurekonstanten der Carboxylfunktion**, beim zweiten Pufferpunkt ( $\tau = 1,5$ ) mit einer höheren Unsicherheit behaftet als die Bestimmung von  $pK_{S2}$ . Im Beispiel ergibt sich  $pK_{S1}$ , der pH-Wert bei  $\tau = 1,5$ , zu 2,66 (vgl. 2,35 in Voet & Voet, *Biochemistry*).



## Säure-Base-Chemie

8. 100 mL einer verdünnten Schwefelsäure unbekannter Konzentration werden mit Natronlauge ( $c = 1 \text{ mol L}^{-1}$ ) titriert. Als Indikator dient Phenolphthalein. Bis zum Umschlagpunkt des Indikators werden 20 mL Natronlauge verbraucht.
- Welche Konzentration hat die Schwefelsäure?
  - Zeichnen Sie den Verlauf der Titrationskurve! Wie viele Äquivalenzpunkte weist die Titrationskurve auf und bei welchen pH-Werten werden diese gefunden?
  - Wie viele Stufen werden bei der Titration von Schwefliger Säure gleicher Konzentration wie der Schwefelsäure in Aufgabenteil a) beobachtet? Bei welchem Verbrauch von Natronlauge werden die einzelnen Sprünge gefunden? Erläutern Sie dies anhand eines qualitativen Vergleichs der Säurestärken und begründen Sie, warum eine der Säuren stärker ist als die andere! pKs-Werte:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  -3 und 2,  $\text{H}_2\text{SO}_3$  2 und 7
- Titration einer starken zweiprotonigen Säure  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und einer schwachen zweiprotonigen Säure  $\text{H}_2\text{SO}_3$

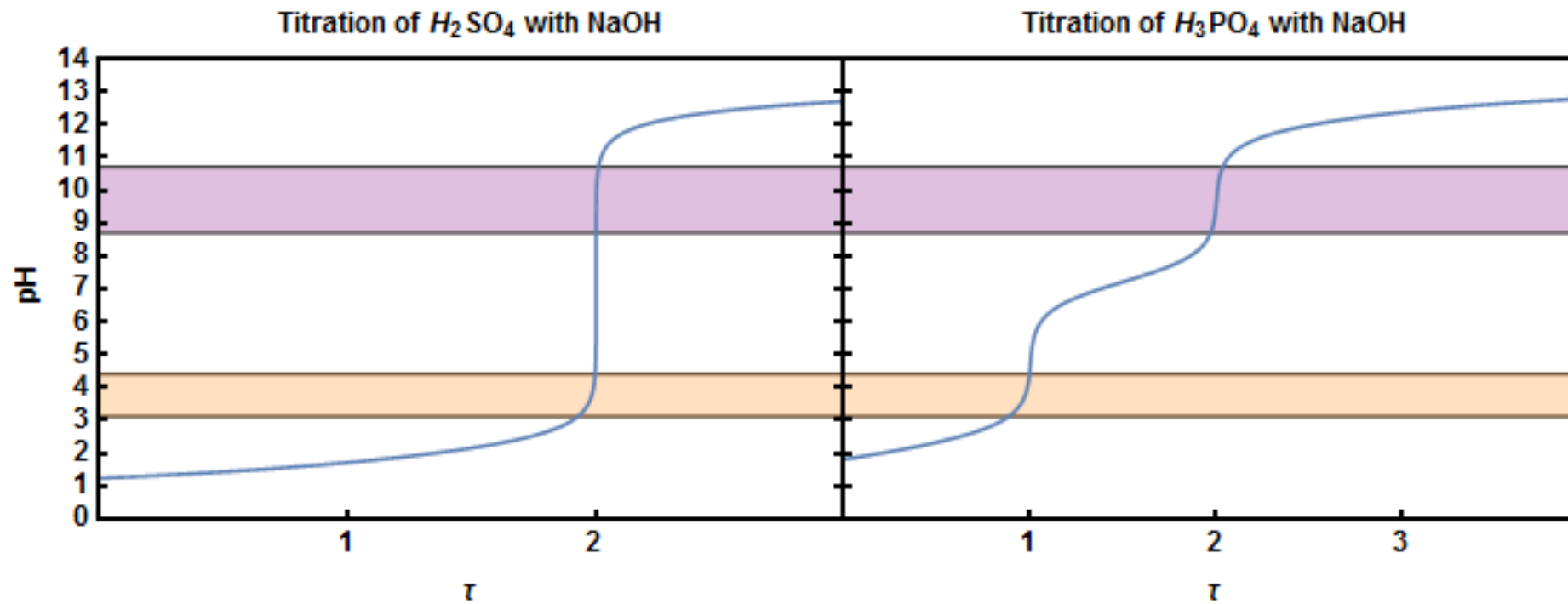


## Säure-Base-Chemie



Quelle: Prof. Daumann

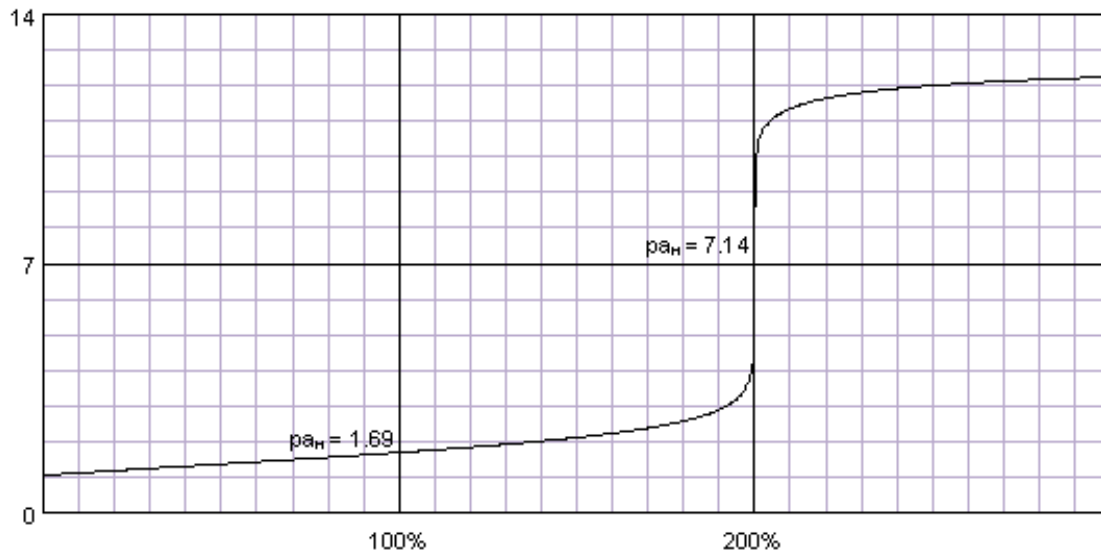
Warum bei  $H_2SO_4$  keine zwei Plateaus?





## pK<sub>s</sub> Werte! HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> ist immer noch eine starke Säure!

- Säurekonstanten von Schwefelsäure sind beide für eine starke Säure! (pK<sub>a1</sub> = -3, pK<sub>a2</sub> = 2), daher gibt es keine offensichtlichen Wendepunkt in der Titrationskurve
- Zur pH Berechnung: <https://dr-luthardt.de/chemie.htm?tip=phso>
- [http://www.cci.ethz.ch/loesungen/WS9899/WS9899\\_node3.html](http://www.cci.ethz.ch/loesungen/WS9899/WS9899_node3.html)



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = -\frac{(\text{K}_{\text{A}2} - c_0)}{2} + \sqrt{\frac{(\text{K}_{\text{A}2} - c_0)^2}{4} + 2c_0\text{K}_{\text{A}2}}$$

$$\text{pH} = -\lg c(\text{H}_3\text{O}^+)$$





### Dr. Luthardt's Chemieseiten

pH-Wert von Schwefelsäure  Auswahl

## Themen zur Chemie

von Michael Luthardt

### Der pH-Wert von Schwefelsäure

Es ist erstaunlich, dass man so gut wie keine konkreten Informationen zum pH-Wert von Schwefelsäure im analytisch interessanten Konzentrationsbereich 1 M bis  $10^{-5}$  M findet – weder in klassischen Lehrbüchern noch im Internet. Offenbar ist das praktische Interesse an einer exakten Lösung gering, und wir werden weiter unten sehen, warum.

Recherchiert man im Internet, scheint andererseits diese Frage als Aufgabe sehr beliebt zu sein. Nur findet sich leider keine durchgängig richtige Lösung, manchmal Abschätzungen für einzelne Werte, und meist<sup>1</sup> falsche (Rechen-) Lösungen.

Die erste Stufe der Hydrolyse  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HSO}_4^-$  entspricht einer **starken** Säure mit  $\text{p}K_{\text{S}1} = -3,9$ . Das Problem bei der Berechnung des pH-Wertes der Schwefelsäure liegt darin, dass die Gleichgewichtslage der zweiten Stufe,  $\text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ , der einer **mittelstarken** Säure mit  $\text{p}K_{\text{S}2} = 1,96$  entspricht.

Bevor wir den pH-Wert berechnen wollen wir die Grenzen abschätzen, innerhalb deren sich die exakte Lösung befinden muss. Alle Berechnungen erfolgen mit Konzentrationen<sup>2</sup> statt Aktivitäten<sup>3</sup>, was am Gang der Überlegungen nichts ändert.

Wäre die Schwefelsäure eine einbasische starke Säure, so ergibt sich der pH-Wert zu  $\text{pH} = -\lg(c)$  mit  $c$  als analytischer Konzentration. Dies ist die obere Grenze für den pH; der wirkliche Wert wird wegen der Hydrolyse der zweiten Stufe etwas darunter liegen.

Würden beide Stufen vollständig protolysieren ergibt sich der pH-Wert zu  $\text{pH} = -\lg(2c) = -\lg(c) - 0,3$ . Dies ist die untere Grenze für den pH.

Im Punkt  $\text{pH} = \text{p}K_{\text{S}2}$  gilt  $[\text{HSO}_4^-] = [\text{SO}_4^{2-}]$ ;  $[\ ]$  steht für die Gleichgewichtskonzentrationen der betreffenden Spezies. Da hier nun die Hälfte der zweiten Stufe protolysiert ist, ist die zusätzliche Wasserstoffionenkonzentration  $\frac{1}{2}c$  und damit  $\text{pH} = -\lg(1,5c) = -\lg(c) - 0,18$ . Gleichzeitig ist dies der Punkt der größten Abweichung von den beiden Grenzfällen.

Im Abstand von  $\pm 1$  pH-Einheiten von  $\text{p}K_{\text{S}2}$  sinkt die Abweichung von den beiden Grenzfällen bereits auf 10 %, weil dort  $[\text{HSO}_4^-] = 0,1c$  bzw.  $[\text{HSO}_4^-] = 0,9c$ . Unterhalb pH 1, also  $c > 0,1$  M, wird man mit hinreichender Genauigkeit mit  $\text{pH} = -\lg(c)$  rechnen können und oberhalb pH 3,  $c < 0,001$  M, mit  $\text{pH} = -\lg(2c)$ .

Diese Grenzfälle müssen sich natürlich als mathematische Grenzfälle einer durchgängigen Berechnung des pH als Funktion der Konzentration ergeben.

Auf Grund der geringen Abweichung des pH von den beiden Grenzfällen im Vergleich zur Alltagsgenauigkeit von pH-Messungen hat die Ableitung dieser Funktion vielleicht wenig praktische Relevanz, ist aber ein lehrreiches Beispiel zur Lösung komplexerer pH-Berechnungen.

Im System Wasser – verdünnte Schwefelsäure gibt es 4 Unbekannte:  $[\text{HSO}_4^-]$ ,  $[\text{SO}_4^{2-}]$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  und  $[\text{OH}^-]$ . Folglich benötigen wir 4 unabhängige Gleichungen, um  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  zu berechnen.

Dies sind die Gleichgewichtskonstanten

$$(1): K_{\text{S}2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]}$$

$$(2): K_{\text{w}} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-],$$

die Elektroneutralitätsbedingung

$$(3): [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HSO}_4^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}]$$

und die Stöchiometrie

$$(4): c = [\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}].$$

Eine vollständige Lösung<sup>4</sup> des Gleichungssystems ist aufwendig und würde zu einer Gleichung 3. Grades in  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  führen. Das ist hier wie in den meisten Fällen der pH-Berechnung jedoch nicht erforderlich; es lassen sich mit vollkommen hinreichender Genauigkeit Vereinfachungen einführen, bevor man das Gleichungssystem löst.

Zuerst streichen wir  $[\text{OH}^-]$  aus unseren Betrachtungen. Wir befinden uns im sauren pH-Bereich und damit ist  $[\text{OH}^-]$  klein gegen die Konzentrationen aller anderen Spezies. Damit entfällt Gl. (2), und (3) vereinfacht sich zu



## Säure-Base-Chemie

$$(3a): [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HSO}_4^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}]$$

Die erste Stufe ist vollständig umgesetzt ( $K_{S1} \approx 10^4$ ). Damit wird  $[\text{HSO}_4^-] = c$ . Es bleiben 3 Gleichungen (1, 3a und 4) mit 3 Unbekannten.

Aus (3a) und (4) ergibt sich

$$(5): [\text{H}_3\text{O}^+] = c + [\text{SO}_4^{2-}], \text{ was auch chemisch unmittelbar einleuchtend ist, und}$$

$$(6): K_{S2} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{SO}_4^{2-}] / (c - [\text{SO}_4^{2-}]) .$$

Aus (6) folgt

$$(7): [\text{SO}_4^{2-}] = K_{S2} c / ([\text{H}_3\text{O}^+] + K_{S2})$$

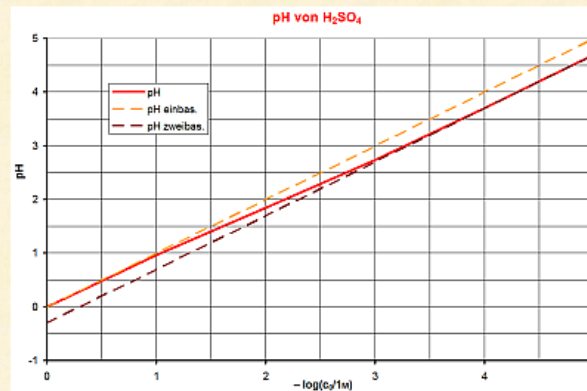
(7) in (5) eingesetzt führt nach etwas Umformung zu

$$(8): [\text{H}_3\text{O}^+] = (c - K_{S2}) / 2 + \sqrt{((c - K_{S2})^2 / 4 + 2 c K_{S2})}$$

Wie die grafische Darstellung (zum Vergrößern ins Bild klicken) zeigt, haben wir mit Gl. (8) unser Ziel erreicht.

Die pH-Wert Berechnung für Schwefelsäure hat sich letztlich als nicht schwierig lösbares Problem dargestellt. Um so erstaunlicher ist die offenbar weit verbreitete Verwirrung bei den Lösungsansätzen.

Sehr aufwendig wird die Lösung solcher Gleichungssysteme nur dann, wenn die Hydrolysekonstanten mehrbasischer Säuren nahe beieinander liegen, wie dies oft für organische Säuren der Fall ist.



Aber auch Aufgaben, in denen Schwefelsäure wie eine einprotonige Säure titriert werden soll!

<sup>1</sup> Ich habe, allerdings nicht bei der Suche nach "pH Schwefelsäure", nur eine [richtige Antwort](#) im Web gefunden. Hier hat die übliche Websuche völlig versagt, obgleich die Information vorhanden ist.

<sup>2</sup> in mol/L; in den Logarithmen ist der Übersichtlichkeit halber die Division durch 1 mol/L fortgelassen.

<sup>3</sup> Zur Orientierung, mit welcher Genauigkeit pH-Messungen überhaupt möglich sind, lese man Lehrbücher der Elektrochemie wie die von G. Kortüm oder K. Schwabe.

<sup>4</sup> Wie komplex das System auch sei, es muss immer genau eine reelle Lösung geben, weil es in jedem System einen definierten pH-Wert gibt.



# Säure-Base-Chemie

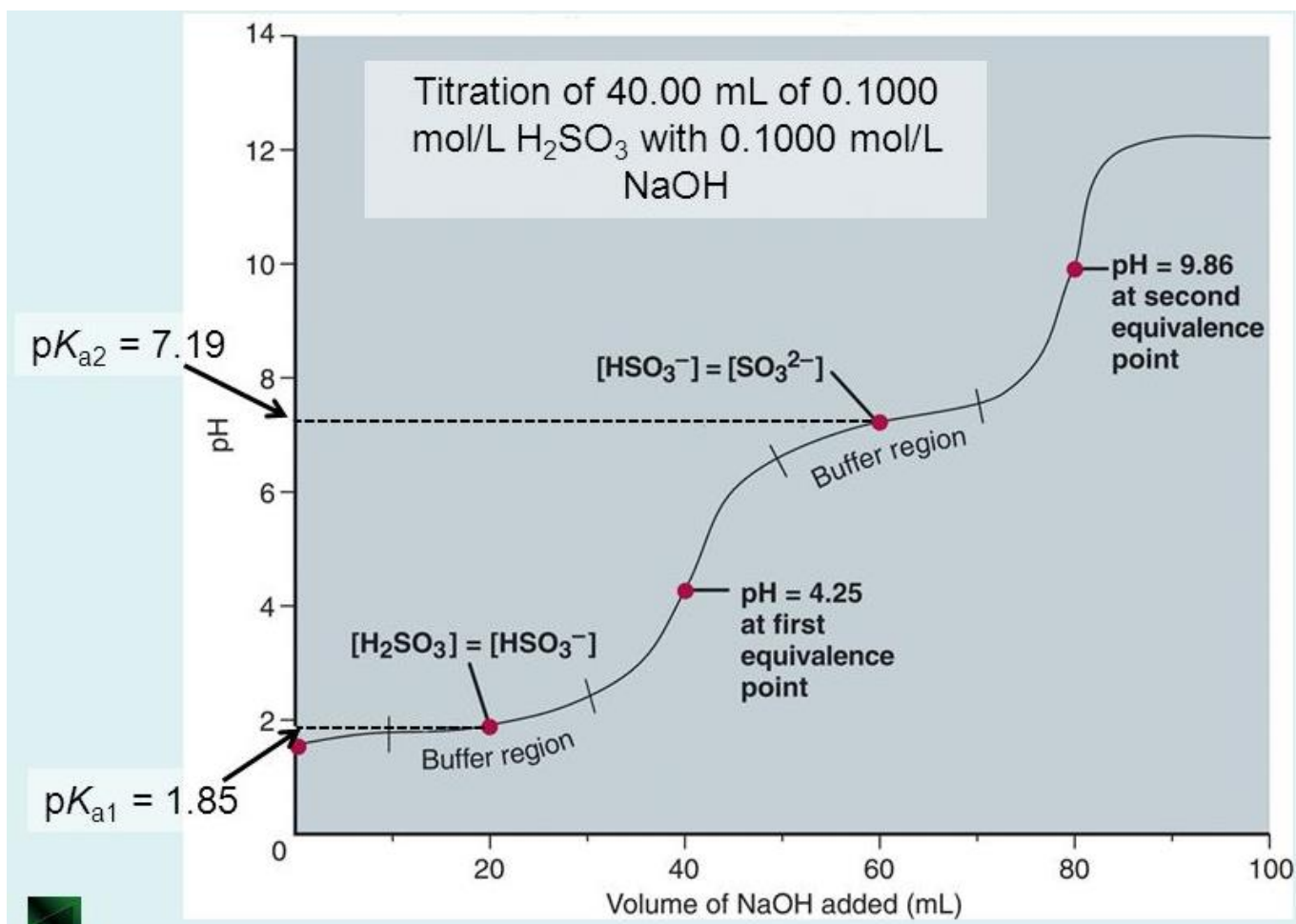


Quelle: Prof. Daumann

8. 100 mL einer verdünnten Schwefelsäure unbekannter Konzentration werden mit Natronlauge ( $c = 1 \text{ mol L}^{-1}$ ) titriert. Als Indikator dient Phenolphthalein. Bis zum Umschlagpunkt des Indikators werden 20 mL Natronlauge verbraucht.
- c. Wie viele Stufen werden bei der Titration von Schwefliger Säure gleicher Konzentration wie der Schwefelsäure in Aufgabenteil a) beobachtet? Bei welchem Verbrauch von Natronlauge werden die einzelnen Sprünge gefunden? Erläutern Sie dies anhand eines qualitativen Vergleichs der Säurestärken und begründen Sie, warum eine der Säuren stärker ist als die andere! pKs-Werte:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  -3 und 2,  $\text{H}_2\text{SO}_3$  2 und 7

## Säure-Base-Chemie

Quelle: Prof. Daumann

**pH-Werte:**

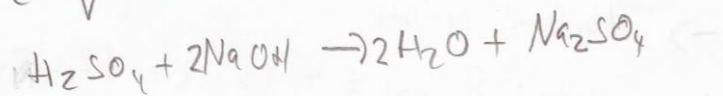
Schwache Säuren

Puffer: Henderson-Hasselbalch

Ampholyt-Gleichung

$n$  (Fig 20)

$$c = \frac{n}{V} \rightarrow c \cdot V = n$$



$n : 2n$

$$n(\text{NaOH}) = 1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,02 \text{ L} = 0,02 \text{ mol}$$

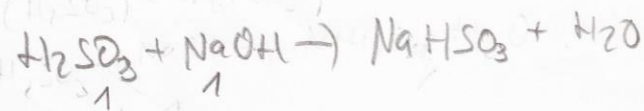
$$\frac{1}{2}n = n$$

$\text{H}^+ \quad \text{OH}^-$

$$\rightarrow n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,01 \text{ mol}$$

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

$n(\text{H}_2\text{SO}_3) = n(\text{H}_2\text{SO}_4)$



1. Äquivalenzpunkt:

$$c(\text{H}_2\text{SO}_3) = 0,083 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$n = c \cdot V = 0,083 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,1 \text{ L} = 0,0083 \text{ mol}$$

$$n(\text{H}^+) = n(\text{OH}^-)$$

$$V(\text{NaOH}) = \frac{n}{c} = \frac{0,0083 \text{ mol}}{1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} = 0,0083 \text{ L} = 8,3 \text{ ml}$$

1. Pufferpunkt: Hälfte: 4,15 ml NaOH

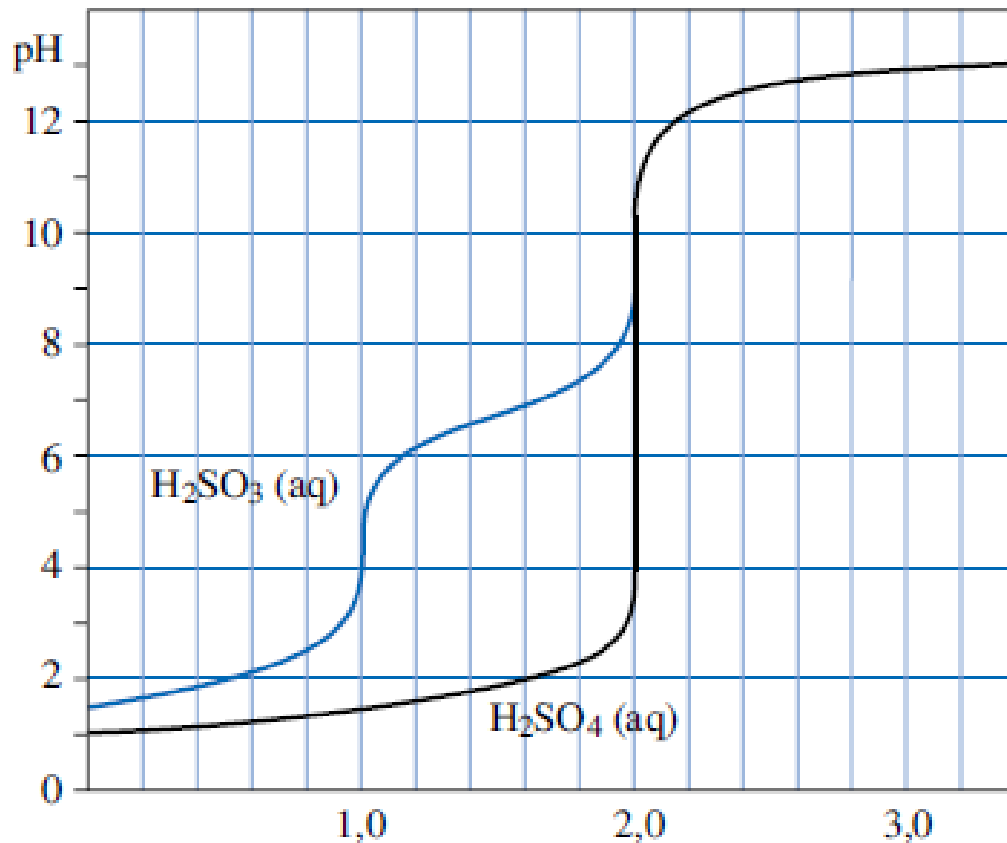
ZIE

# Base-Chemie



2. Äquivalenzpunkt: doppelt so viel wie der erste  
 $\rightarrow 16,6 \text{ ml NaOH}$   
2. Pufferpunkt:  $8,3 \text{ ml} + 4,15 \text{ ml} = 12,45 \text{ ml}$

## Vergleich Schwefelsäure und Schweflige Säure



■ Abb. 10.4 Titrationskurven von Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) und Schwefliger Säure ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ) mit Natronlauge (Säure-Konzentration jeweils  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )

Siehe auch Binnewies Allgemeine und Anorganische Chemie, 3. Auflage S.261-262



# Säure-Base-Chemie

## Dissoziationsgrad

Der **Dissoziationsgrad**  $\alpha$  bzw. Protolysegrad gibt das Verhältnis der durch Dissoziation gelösten Säure- bzw. Base-Teilchen zur Gesamtkonzentration der Säure-/Base-Teilchen der Lösung an.  $\alpha$  kann Werte von 0 bis 1 (100% Protolyse) annehmen.

→ Ausmaß einer protolytischen Reaktion, bzw. Anteil Säure, der in einer Reaktion mit  $H_2O$  zur korrespondierenden Base umgewandelt wurde

$$\alpha = \frac{\text{Konzentration der protolysierten HA-Moleküle}}{\text{Konzentration der HA-Molekülevor der Protolyse}}$$

$$\alpha = \frac{c_0 - [HA]}{c_0} = \frac{[H_3O^+]}{c_0} = \frac{[A^-]}{c_0} \quad \text{Für einwertige Säure: } [A^-] = [H_3O^+] \quad \text{umstellen: } [H_3O^+] = \alpha \cdot c_0$$

$$[A^-] = \alpha \cdot c_0$$

$$K_s = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = \frac{\alpha \cdot c_0 \cdot \alpha \cdot c_0}{c_0 - \alpha \cdot c_0} = \frac{\alpha^2 \cdot c_0^2}{c_0 - \alpha \cdot c_0} = c_0 \frac{\alpha^2}{1 - \alpha}$$

für schwache Säuren gilt  $\alpha \ll 1$ :  $K_s = c_0 \cdot \alpha^2 \rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{K_s}{c_0}}$

**Ostwaldsches  
Verdünnungsgesetz (für  
schwache Säuren)**

Protolysegrad einer schwachen Säure steigt mit abnehmender Konzentration der Säure!

# Säure-Base-Chemie

## Nivellierender Effekt

In Wasser ist die stärkste Säure das Oxonium-Ion  $\text{H}_3\text{O}^+$ , die stärkste Base das Hydroxid-Ion  $\text{OH}^-$ .

Dementsprechend sind alle sehr starken Säuren und Basen in Wasser gleich stark! Das Wasser übt daher einen **nivellierenden Effekt** aus.

Sinnvolle pH-Werte in Wasser sind nur von 0 bis 14.

→ Messung von sehr starken Säuren in sauren Lösemitteln (z.B. Essigsäure)

→ Messung von sehr starken Basen in basischen Lösemitteln (z.B. DMSO)

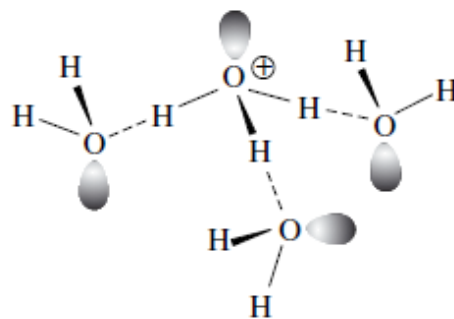
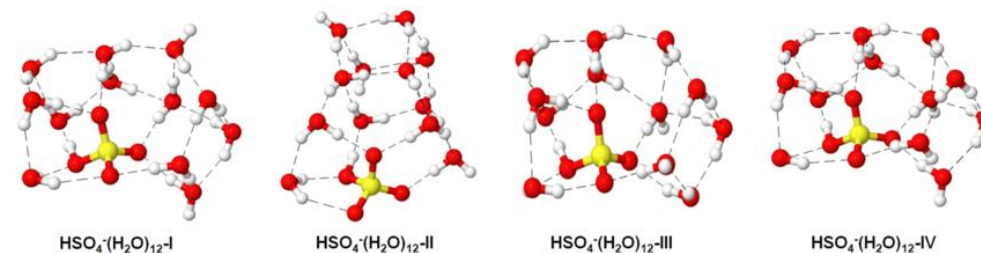
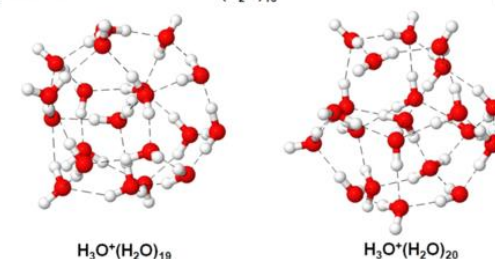


Abb. 10.1 Aufbau der  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Einheit

Optimized geometries for three isomers of  $(\text{H}_2\text{O})_{16}$  cluster, protonated water clusters of  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_{19}$  and  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_{20}$ , and four isomers of  $\text{HSO}_4^-(\text{H}_2\text{O})_{12}$  cluster.

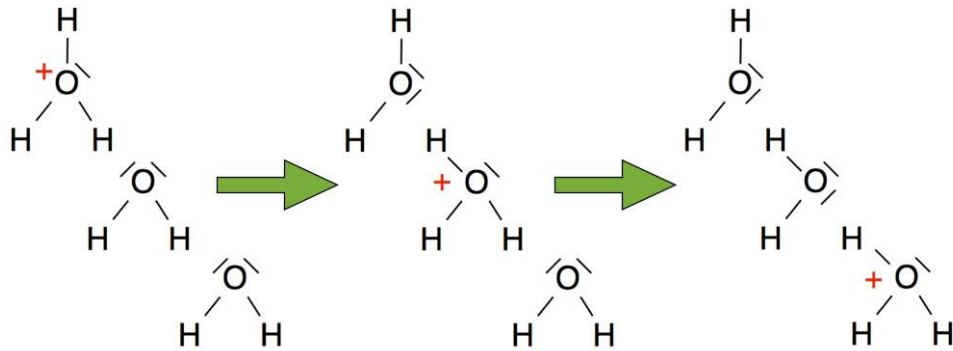


# Säure-Base-Chemie



## Der Grotthus-Mechanismus

Beweglichkeit von Protonen in Wasser



Auch das  $H_3O^+$ -Ion ist als einzelnes Ion nur kurzzeitig existent (Lebensdauer ca.  $10^{-13}$  s). Es erfolgt ein rascher Übergang dieses Protons auf andere Wasser-moleküle und höhere Aggregate, wie z.B.  $H_9O_4^+$  (vier Wasser-moleküle bilden einen „Cluster“, von dem das Proton gebunden wird), sind nun langlebigere Spezies in der Lösung.

Protonen verweilen mit einer typischen Halbwertszeit von 1 - 4 ps ( $1 \text{ ps} = 10^{-12} \text{ s}$ ) an einem Ende einer Wasserstoffbrücke.

Geschwindigkeitskonstanten von Protonenübergangsreaktionen in wässriger Lösung bei 25°C.

Reaktion	$K_{(\text{hin})} [\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}]$	$K_{(\text{rück})} [\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}]$
$[H_3O^+] + [OH^-] \rightleftharpoons [H_2O] + [H_2O]$	$1,4 \cdot 10^{11}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$
$[NH_4^+] + [OH^-] \rightleftharpoons [H_2O] + [NH_3]$	$3,4 \cdot 10^{10}$	$6 \cdot 10^5$
$[H_3O^+] + [SO_4^{2-}] \rightleftharpoons [H_2O] + [HSO_4^-]$	$1,0 \cdot 10^{11}$	$7 \cdot 10^7$

Säure/Base Reaktionen verlaufen sehr schnell!!

# Säure-Base-Chemie

## Oxosäuren

oder auch Sauerstoffsäuren genannt (Anorganik) wie z.B. Schwefelsäure  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Phosphorsäure  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , Salpetersäure  $\text{HNO}_3$



Säurestärke hängt in erster Linie von Elektronegativität von Z ab.

Wenn:

**Z: Metall-Atom** → geringe Elektronegativität → Elektronenpaar **b** gehört O → Verbindung ist ionisch aufgebaut  
z.B.  $\text{HO}^- \text{Na}^+$



## Säure-Base-Chemie



**Z: Nichtmetall-Atom** mit hoher Elektronegativität → Bindung **b** ist kovalent und weniger leicht spaltbar → Z-Atom teilt sich Elektronenpaar mit dem O-Atom und beansprucht somit eines seiner Elektronen

Selbst wenn das O-Atom das elektronegrativere Atom ist, ist seine Elektronendichte etwas verringert → Auswirkung auf die Bindung **a**

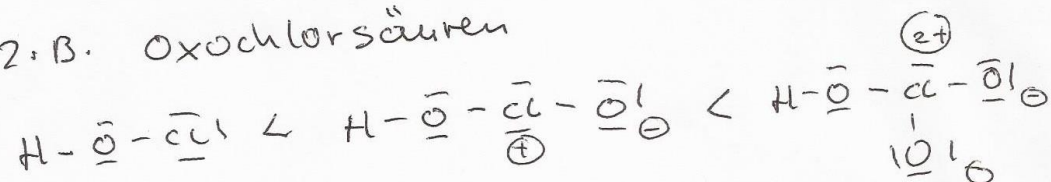
→ O-Atom übt Elektronenzug auf die Elektronen der H-O-Bindung aus und erleichtert die Abspaltung des  $H^+$   
z.B. Hypochlorige Säure HOCl

Je elektronegativer Z, desto mehr Elektronendichte wird der H-O-Bindung entzogen, desto leichter lässt sich  $H^+$  abspalten

HOI < HOBr < HOCl Säurestärke nimmt zu

Auch:  $HO-Z-O$  je mehr O-Atome, desto saurer

z.B. Oxochlorsäuren



# Säure-Base-Chemie

## Ebenfalls:

Aussage über Säurestärke von Molekülen, in denen die H-Atome nicht am O-Atom gebunden sind

z.B. HCl und H<sub>2</sub>S

Zwei Faktoren beeinflussen die Säurestärke:

- Elektronegativität
- Atomgröße des Elements, mit dem der Wasserstoff verbunden ist

NH<sub>3</sub> < H<sub>2</sub>O < HF    Säurestärke nimmt zu    F entzieht dem H-Atom am stärksten Elektronendichte, NH<sub>3</sub> in H<sub>2</sub>O Base

PH<sub>3</sub> < H<sub>2</sub>S < HCl    Säurestärke nimmt zu    PH<sub>3</sub> reagiert nicht mit H<sub>2</sub>O

HF < HCl < HBr < HI    H<sup>+</sup> lässt sich leichter von einem großen Atom abspalten als von einem kleinen → Valenzelektronenwolke ist auf größeren Raum verteilt → H<sup>+</sup> ist weniger fest gebunden

Hier ist die Elektronegativität umgekehrt, aber die Atomgröße ist von größerer Bedeutung als die Elektronegativität  
→ innerhalb einer Periode sind die kleinen Unterschiede in den Atomgrößen unbedeutend

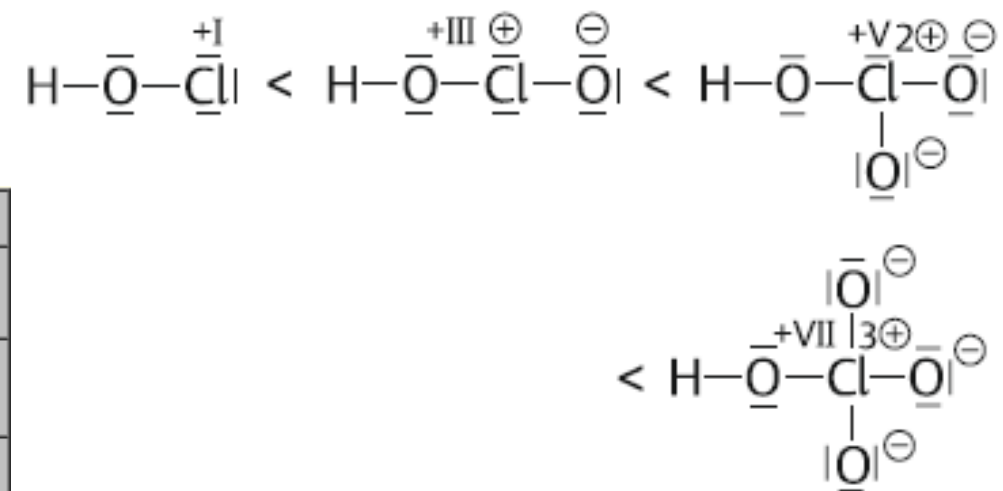
## Stex-Aufgabenbeispiele


**Stex-Aufgabenbeispiele:** Herbst 2012 / 44113 / Thema Nr. 2 / Aufgabe 2.3

Quelle: Prof. Daumann

- 2.3 Welche sauerstoffhaltigen Säuren des Chlors kennen Sie? Welche ist die stärkste, welche die schwächste Säure? Begründen Sie!

Zunehmende Säurestärke:



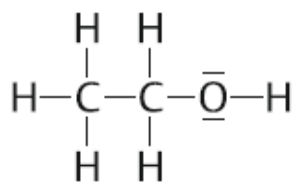
Formel	Trivialname	Systematikname
+I HClO	Hypochlorige Säure	Chlor(I)-säure
+III HClO <sub>2</sub>	Chlorige Säure	Chlor(III)-säure
+V HClO <sub>3</sub>	Chlorsäure	Chlor(V)-säure
+VII HClO <sub>4</sub>	Perchlorsäure	Chlor(VII)-säure



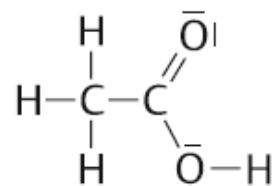


**Oxosäuren:**

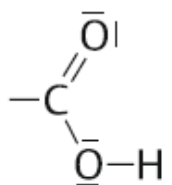
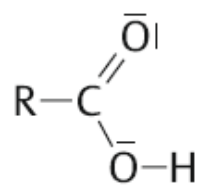
Der Effekt von elektronenanziehenden (-I-Effekt) Gruppen lässt sich auch bei organischen Säuren verfolgen:



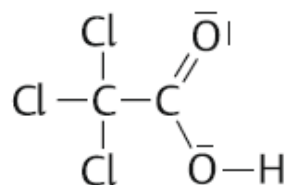
Ethanol



Essigsäure

Carboxy-  
Gruppe

Carbonsäure

Trichloressig-  
säure

$\text{CH}_3\text{COOH}$   $pK_S = 4.75$

$\text{ClCH}_2\text{COOH}$   $pK_S = 2.70$  Chloressigsäure

$\text{Cl}_3\text{CCOOH}$   $pK_S = 0.66$  Trichloressigsäure

$\text{F}_3\text{CCOOH}$   $pK_S = 0.23$  Trifluoressigsäure.



## Säurestärke von Carbonsäuren

- Mit zunehmender Kettenlänge nimmt die Säurestärke ab, da der +I-Effekt (zunehmender Elektronenschub der Alkylkette auf die Carboxylatfunktion) ansteigt:



## Säurestärke von Hydroxyfunktionen

- Weiterhin spielen mesomere Effekte eine Rolle, hauptsächlich, wenn aromatische Ringsysteme auftreten, Bsp. Phenol im Vergleich zu Methanol bzw. Ethanol.



# Stex-Aufgabenbeispiele



## Stex-Aufgabenbeispiele: Frühjahr 2018 Thema Nr. 1 / Aufgabe 1

Quelle: Prof. Daumann

### Aufgabe 1: Säuren und Basen

- a) Ordnen Sie die folgenden Säuren nach ihrer Stärke und begründen Sie!  
 $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{CCl}_3\text{COOH}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$

Warum ist Chloressigsäure ( $\text{p}K_a = 2.81$ ) eine stärkere Säure als Essigsäure ( $\text{p}K_a = 4.76$ )? Erläutern Sie mit Hilfe der Strukturformeln! Welche Base verwenden Sie am besten für die Titration von 1 M Essigsäure? Zeichnen Sie dafür die Titrationskurve, beschriften Sie beide Achsen des Graphen und