

Säuren und Basen: Typen von Titrationskurven

Andreas Bock, WS 00/01

Gliederung

1	Begriffe	1
2	Typen	2
3	Beispiel: Titration von Essigsäure mit Natronlauge	3

Einstieg: fehlt.

1 Begriffe

Bereits Boyle (1627 - 1691) versucht sich über den Charakter von Säuren und Basen klar zu werden. 1883 gelingt es Arrhenius (1859 - 1927) eine brauchbare Theorie zu entwickeln, die allerdings auf Wasser und OH-haltige Lösemittel beschränkt bleibt. Mit der 1923 von Brönsted (1879 - 1947) und Lowry (1874 - 1936) gefundenen Theorie lassen sich Säure-Base-Reaktionen gut erklären. Nach Brönsted sind Säuren Protonen-Donatoren und Laugen Protonen-Akzeptoren. Säure-Base-Reaktionen sind Gleichgewichts-Reaktionen (Protolysen) an denen stets zwei korrespondierende Säure-Base-Paare beteiligt sind. Eine wichtige Größe ist der pH-Wert, der als der negative dekadische Logarithmus des Zahlenwertes der H⁺-Ionen-Konzentration definiert ist.

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

Im Folgenden sind einige, zum Verständnis von Titrationskurven wichtige Begriffe definiert:

Die **Titration** ist eine quantitative, analytische Methode, bei der die Zusammensetzung einer Lösung (Analyt) durch sorgfältige Zugabe einer Reagenz-Lösung (Titrant), deren Konzentration und Stoff-Menge bekannt ist, bestimmt wird. Die Zugabe muss bis zur vollständigen Umsetzung erfolgen; die Menge an verbrauchtem Titrant gibt an wie viel Analyt vorhanden ist.

Unter einer **Titrationkurve** versteht man die graphische Darstellung des Verlaufes einer Titration; auf der Abszisse wird der Titrationsgrad bzw. der Verbrauch an Titrant aufgetragen, auf der Ordinate der pH-Wert.

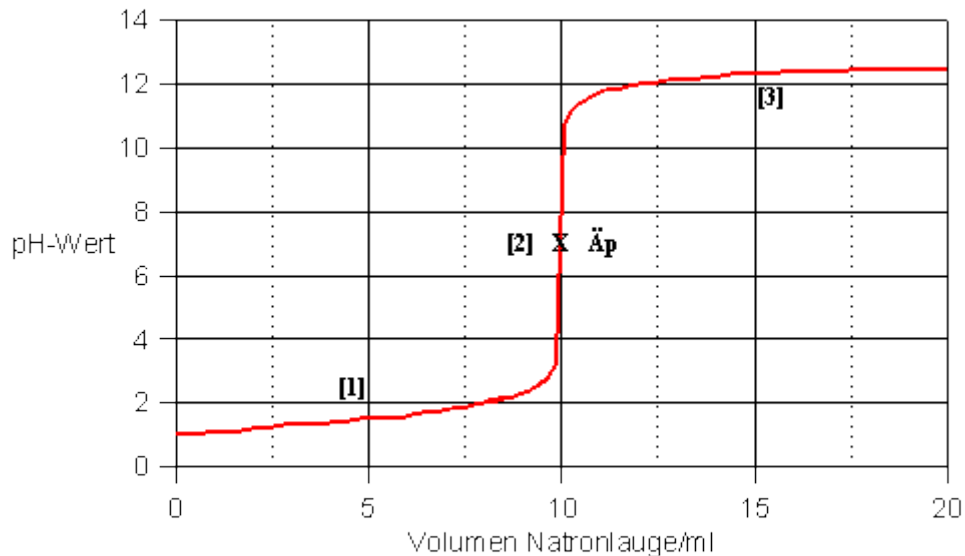
Der **Äquivalenz-Punkt**, der theoretische End-Punkt der Titration, ist der Punkt bei dem die Menge des zugesetzten Titranten der Menge an verbrauchtem Analyt äquivalent ist.

Der **Neutralpunkt** ist der Punkt einer Neutralisations-Reaktion, an dem die Menge an OH⁻-Ionen gleich der Menge an H⁺-Ionen ist, der pH = 7.

Ein **Puffer** ist eine Mischung aus einer schwachen Säure/Base und ihrer konjugierten Base/Säure. Puffer-Lösungen können bei Säure- oder Basen-Zugabe pH-Wert-Änderungen in einem bestimmten Bereich ausgleichen.

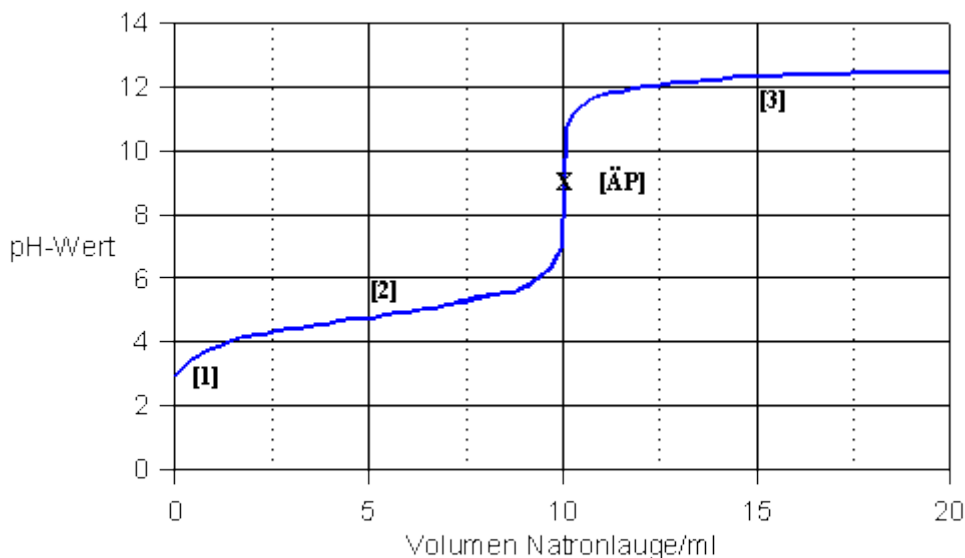
2 Typen

- Titration einer starken Säure (HCl) mit einer starken Base (NaOH)



Die Kurve lässt sich in die Bereiche [1] vor Erreichen des ÄP (säure-dominiert, H⁺-Überschuss, Abhängig von c_0 (Säure)), [2] am ÄP (hier bei pH= 7; Sonderfall, nur bei starker Säure mit starker Base!) und [3] nach dem ÄP (basen-dominiert, OH⁻-Überschuss, Abhängig von Art und Stärke der Base) einteilen. Der pH-Sprung ist gut zu erkennen.

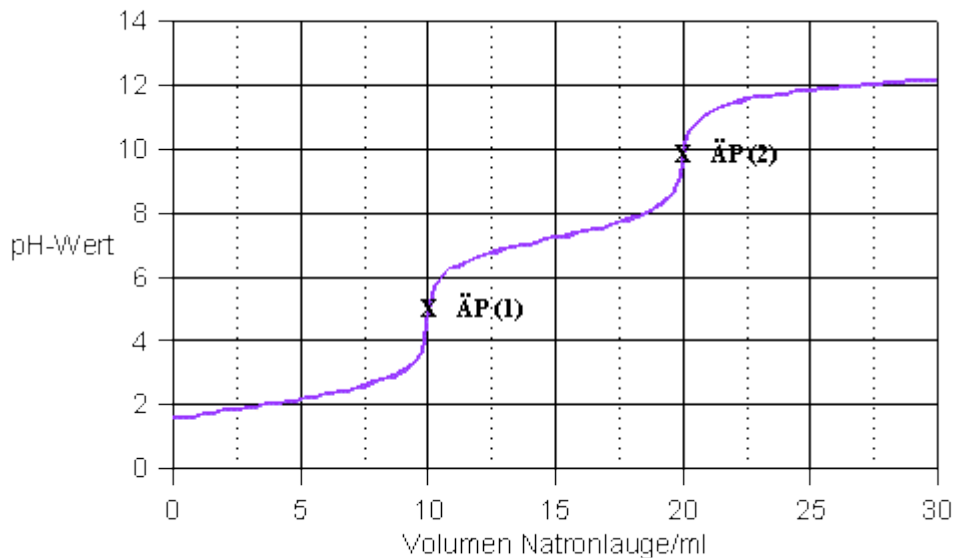
- Titration einer schwachen Säure (Essigsäure) mit einer starken Base (NaOH)



Man erkennt, dass im Vgl. zu a) der pH-Sprung am ÄP flacher wird und der ÄP nicht mehr gleich dem NP ist (Normalfall, Lage des ÄP bei Titration schwacher Säure mit starker Base im alkalischen im umgekehrten Fall im sauren!). Bereich [1] entspricht dem pH-Wert vor Beginn der Titration, Bereich [2] ist der Puffer-Bereich (\pm ein pH-Wert um den pK_s der entsprechenden schwachen Säure); Bereich [3] ist unverändert.

Je schwächer die titrierten Säuren sind umso flacher werden die pH-Sprünge; dies stellt eine Begrenzung der Auswertbarkeit von Titrationskurven dar.

- Titration einer mehrprotonigen Säure (Phosphorsäure) mit NaOH



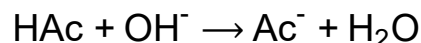
Es treten mehrere pH-Sprünge auf, ein Sprung je Teil-Abgabe eines Protons. Ebenfalls zeigen sich für jede Teil-Protolyse entsprechende Puffer-Bereiche. Hier wird eine weitere Grenze von Titrationskurven sichtbar: Phosphorsäure müsste als dreiprotonige Säure auch drei pH-Sprünge und drei Puffer-Bereiche haben. Der dritte Puffer-Bereich tritt bei einem pH von 12,15 auf, liegt also außerhalb des Mess-Bereiches, der durch die Base beschränkt ist.

3 Beispiel: Titration von Essigsäure mit Natronlauge

Versuch: Unter Zuhilfenahme des Computer-Programms „Uni mess light“ wird die Titration von Essigsäure mit Natronlauge durchgeführt. Die Base befindet sich in einer Gleichlauf-Bürette (eine Bürette, die pro Zeit-Einheit die gleiche Menge an Base zur Säure zutropfen lässt), in einem Becherglas mit Rührfisch die Säure. Eine pH-Elektrode, welche mit einem Alchemist verbunden ist, misst kontinuierlich den pH-Wert. Der Laptop wird an den Alchemist angeschlossen. Der Versuch dient nur der Visualisierung des Verlaufes der Titration, weswegen auf quantitative Angaben verzichtet wird.

Berechnung des Titrationsverlaufes:

1. Schritt Formulierung der Titrationsgleichung



2. Schritt: Berechnung des Volumens V_B , das zum Erreichen des ÄP nötig ist

Am ÄP gilt:

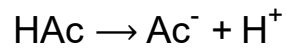
$$n(\text{HAc}) = n(\text{OH}^-)$$

$$c(\text{HAc}) \cdot V(\text{HAc}) = c(\text{OH}^-) \cdot V(\text{OH}^-)$$

$$V(\text{OH}^-) = \frac{c(\text{HAc}) \cdot V(\text{HAc})}{c(\text{OH}^-)} = \frac{0,02 \text{ M} \cdot 50,00 \text{ mL}}{0,10 \text{ M}} = 10 \text{ mL}$$

3. Schritt: Berechnung des pH an verschiedenen Stellen der Titrationskurve

1. Region:



$$\frac{c(\text{Ac}^-) * c(\text{H}^+)}{c(\text{HAc})} = K_s$$

$$K_s = \frac{c^2(\text{H}^+)}{c(\text{HAc})} = \frac{c^2(\text{H}^+)}{c_0(\text{HAc}) - c(\text{H}^+)}$$

$$c^2(\text{H}^+) + K_s * c(\text{H}^+) - K_s * c_0(\text{HAc}) = 0$$

$$c(\text{H}^+) = \frac{-10^{-4,76} \pm \sqrt{3,02^{-10} - 1,39^{-6}}}{2}$$

$$c(\text{H}^+) = -8,69 * 10^{-6}$$

$$c(\text{H}^+) = \sqrt{K_s * c_0(\text{HAc}) - c(\text{H}^+)} = 5,90 * 10^{-4}$$

$$\text{pH} = 3,23$$

2. Region: Puffer-Bereich: Anwenden der Henderson-Hasselbalch-Gleichung bei $V_B = 3,00 \text{ mL}$

$$\text{pH} = \text{p}K_s + \log \frac{c(\text{Ac}^-)}{c(\text{HAc})}$$

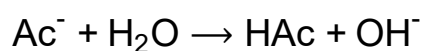
$$\text{pH} = 4,76 + \log \frac{3/10}{7/10}$$

$$\text{pH} = 4,39$$

für $V_B = 5,00 \text{ mL}$ gilt:

$$\text{pH} = \text{p}K_s + \log \frac{1/2}{1/2} = \text{p}K_s$$

3. Region:



$$K_B = \frac{c(\text{HAc}) * c(\text{OH}^-)}{c(\text{Ac}^-)}$$

$$K_B = \frac{c^2(\text{OH}^-)}{c(\text{Ac}^-)} = \frac{c^2(\text{OH}^-)}{\left[c_0(\text{HAc}) \cdot \frac{50,00}{60,00} \right] - c(\text{OH}^-)}$$

Analog der Berechnung in 1. Region:

$$c(\text{OH}^-) = 3,10 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{pOH} = 5,51$$

$$\text{pH} = 8,49$$

4. Region: pH-Wert bei $V_B = 12,00$ mL

$$c(\text{OH}^-) = c_0(\text{NaOH}) \cdot \frac{2,00}{62,00} = 0,10 \cdot \frac{2,00}{62,00} = 3,23 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{pOH} = 2,49$$

$$\text{pH} = 11,51$$

Zusammenfassung: fehlt.

Abschluss: fehlt.

Quellen:

1. Daniel C. Harris, "Lehrbuch der Quantitativen Analyse", Vieweg Lehrbuch, Braunschweig/Wiesbaden, 1998
2. Latscha/Klein, „Anorganische Chemie“, Springer Lehrbuch, Berlin/Heidelberg 1996, 7.Auflage
3. Atkins/Beran, „Chemie – einfach alles“, VCH, Weinheim 1996, 1. Auflage
4. Skript „Grundvorlesung AC1“ von Prof. Dr. Wrackmeyer, Universität Bayreuth
5. <http://dc2.uni-bielefeld.de/dc2/indikator/indi02b.htm>; (Quelle verschollen, 17.12.2020)
6. <http://ac16.uni-paderborn.de/lehrveranstaltungen/aac/prakt/titrat/titrat.html>; (Quelle verschollen, 17.12.2020)