

## Säure-Base

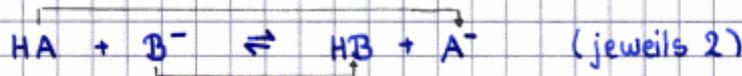


Säure  $\hat{=}$  Protonendonator  
Base  $\hat{=}$  Protonenakzeptor

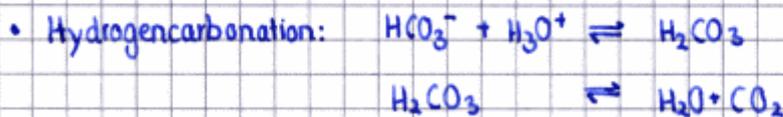
Protolyse (keine Änderung der Oxzahlen): Es geht ein Proton von der Säure zur Base über

Ampholyt - sowohl als Säure als auch als Base wirksam je nach Reaktionspartner

Säure-Base Paar:



mehrprotonige Säuren: mit sehr starken Basen kann eine Abgabe aller H erreicht werden  
→ korresp. Base (reagiert) fungiert erneut als Säure



### Autoprotolyse



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

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

→ H<sub>2</sub>O kann in die Konstante mit aufgenommen werden, da es nahezu konstant ist (Konzentration der Ionen sehr gering)

Bei 25°C  $c(\text{H}_3\text{O}^+) = c(\text{OH}^-) = 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$   
 $c(\text{H}_2\text{O}) = \frac{997 \text{ g}}{18 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 55,4 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$

Verhältnis:  $\frac{55,4}{10^{-7}} = 554\,000\,000 : 1$  ← vernachlässigbar

Ionenprodukt:  $K_w = c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = 10^{-14} \frac{\text{mol}^2}{\text{l}^2}$

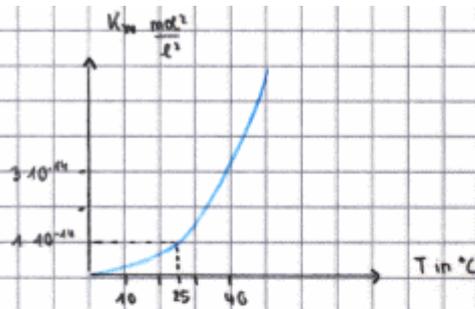
pH-Wert: neg. dekadischer Log. der H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> Ionen-Konzentration

→ durch die Konz an H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> ist auch Konz OH<sup>-</sup> festgelegt

	sauer	neutral	alkalisch	
$c(\text{H}_3\text{O}^+)$	$> 10^{-7}$	$10^{-7}$	$< 10^{-7}$	neutral:
pH	$< 7$	7	$> 7$	$c(\text{OH}^-) = c(\text{H}_3\text{O}^+)$
$c(\text{OH}^-)$	$< 10^{-7}$	$10^{-7}$	$> 10^{-7}$	$= \sqrt{K_w} = 10^{-7}$
pOH	$> 7$	7	$< 7$	

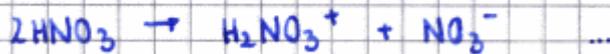
### Temperaturabhängigkeit:

- gr T → mehr Ionen entstehen
- Zusammenstöße
- endotherme Reaktion



$$\text{pH} = -\log(c(\text{H}_3\text{O}^+)) \quad \text{pOH} = -\log(c(\text{OH}^-))$$
$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

- auch andere Teilchen sind Autoprotolysefähig



### Protolysegleichgewicht

- starke Säure :  $c(\text{H}_3\text{O}^+) = c_0$       $\text{pH} = -\log(c_0)$   
→ es liegen fast nur Ionen vor das G/G liegt rechts
- schwache Säure : → G/G liegt links

Säure mit H<sub>2</sub>O



$$\text{MWG} \quad K_1 = \frac{c(\text{A}^-) \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{HA}) \cdot c(\text{H}_2\text{O})}$$

Base mit H<sub>2</sub>O



$$K_2 = \frac{c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{HB}^+)}{c(\text{B}) \cdot c(\text{H}_2\text{O})}$$

Konzentration des Wassers ist auch hier konstant

$$K_s = \frac{c(\text{A}^-) \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{HA})}$$

$$K_B = \frac{c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{HB}^+)}{c(\text{B})}$$

$K_s$  = Säurekonstante

$K_B$  = Basenkonstante

→  $K_s + K_B$  Temperaturabhängig nicht Konzentrationsabhängig

→ je höher, desto stärker Säure / Base

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

$$\text{pK}_s = -\log(K_s)$$

$$\text{pK}_B = -\log(K_B)$$

→ je kleiner der Wert, desto stärker

→ Stärke v. Säuren / Basen nicht mit pH-Wert möglich da dieser v. Konz. abhängt

$$K_S \cdot K_B = c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = K_W = 10^{-14} \frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2}$$

$$pK_S + pK_B = pK_W = 14$$

→ gilt bei korrespondierenden Säure-Base Paaren

• Je stärker die Säure, desto schwächer die korresp. Base (siehe Formel)

### Sehr starke Säuren / Basen

In wässriger Lösung protolysieren starke Säuren  $pK_S < -1,74$  vollständig

In wässriger Lösung werden Basen  $pK_B < -1,74$  vollständig protoniert

→  $\text{OH}^-$  und  $\text{H}_3\text{O}^+$  sind die stärksten Basen die in wässriger Lsg. existieren können

• Man kann nicht das MWG anwenden und  $K_S$   $pK_S$  Werte bestimmen

• pH Wert sehr starker Säuren / Basen gleich (nivellierender Effekt)

$$\text{pH} = -\log [c_0 \text{HA}]$$

### schwache Säuren / Basen

• reagiert nur in geringem Ausmaß mit Wasser, es gilt  $c(\text{HA}) \approx c_0(\text{HA})$

$c(\text{A}^-) \approx c(\text{H}_3\text{O}^+)$  (vernachlässigen  $\text{H}_3\text{O}^+$  aus Autoprotolysegleichgew.)

$$K_S = \frac{c(\text{A}^-) \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{HA})} = \frac{c^2(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{HA})}$$

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = \sqrt{K_S \cdot c_0(\text{HA})} \quad \text{pH} = -\log [c(\text{H}_3\text{O}^+)]$$

### Säure-Base Gleichgewichte:



$$K = \frac{c(\text{HB}) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA}) \cdot c(\text{B}^-)} \quad \rightarrow \text{zurückführen auf bekannte Konstanten}$$

$$K_{S_1} = \frac{c(\text{A}^-) \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{HA})} \quad \text{und} \quad K_{S_2} = \frac{c(\text{B}^-) \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{HB})}$$

$$K = \frac{K_{S_1}}{K_{S_2}} \quad \text{pK} = \text{pK}_{S_1} - \text{pK}_{S_2}$$

$\text{pK} > 0$  GG liegt links     $\text{pK} = 0$      $\text{pK} < 0$  GG rechts

⇒ gleiche Ausgangskonzentration

$$c_0(\text{HA}) = c(\text{HA}) + c(\text{A}^-)$$

$$c_0(\text{HB}) = c(\text{HB}) + c(\text{B}^-)$$

## Reaktion von Säuren mit Basen



- Es bilden sich Salzlsg die sauer/alkal./neutral sein können
  - Beim Lösen in Wasser können Salze als Säure / Base reagieren
  - Metallionen  $\text{Fe}^{3+}$  /  $\text{Al}^{3+}$  bilden ebenfalls saure Lsg.
    - starke polarisierung der hydratisierten  $\text{H}_2\text{O}$  Moleküle
    - Abspaltung eines Protons
- $$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+$$
- je höher die Ladung / kleiner der Radius, desto stärker sauer  
(Li, Mg... zu vernachlässigen)
  - ⇒ Kationen als Säure
  - Anionen schwacher Säuren sind starke Basen und Anionen starker Säuren sind schwache Basen  
( $\text{Cl}^-$ ... zu vernachlässigen)
  - ⇒  $\text{FeCl}_3$ -Lsg ist also sauer, da  $\text{Fe}^{3+}$  sauer reagiert;  $\text{Cl}^-$  zu vernachlässigen ist

## Neutral

- wenn beide Ionen nicht merklich reagieren ( $\text{NaCl}$ )
  - oder wenn Säurestärke = Basestärke
- ⇒ beurteilung über  $\text{pK}_s$  /  $\text{pK}_B$

## Pufferlösungen

- Systeme, die auf Zugabe v. Säuren oder Basen nur mit sehr geringen pH-änderungen reagieren.

### Essigsäure - Acetat Puffer



schwache Säure gibt  $\text{p}^+$  ab starke Base nimmt  $\text{p}^+$  auf

⇒ Puffer bestehen aus schwachen Säuren / starken Basen

weitere: Phosphatpuffer ( $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$ )  
Kohlensäure-Hydrogencarbonatpuffer ( $\text{H}_2\text{CO}_3 / \text{HCO}_3^-$ )

- Puffersysteme wirken bei untersch pH-Werten

## pH Berechnung Puffer

$$K_s = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})}$$

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = K_s \cdot \frac{c(\text{HA})}{c(\text{A}^-)} \quad | -\log$$

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

Henderson-Hasselbach Gleichung  
 $\text{pH} = \text{p}K_s$  wenn  $c(\text{H})$  konstante gleichbleibend

- pH Wert der Pufferlsg =  $\text{p}K_s$  - Wert der schwachen Säure wenn  $c(\text{HA}) = c(\text{A}^-)$

$$\text{pH} \approx \text{p}K_s$$

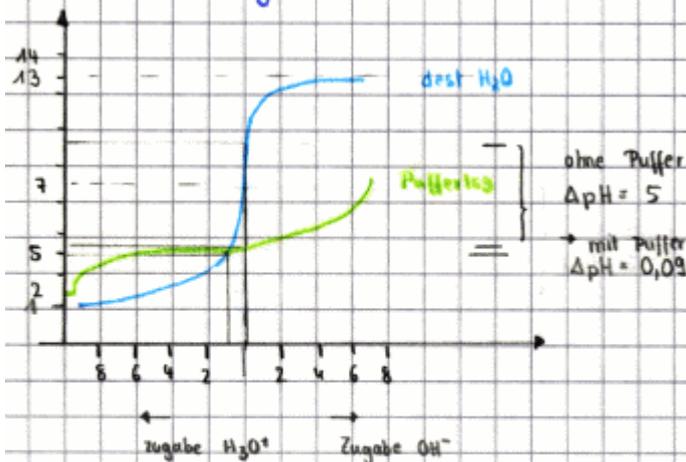
- Praxis: Säure + korresp. Base im Verhältnis 1:1

→ für  $c(\text{HA}) / c(\text{A}^-)$  können  $c_0(\text{HA}) / c_0(\text{A}^-)$  eingesetzt werden

→ Puffersystem ist erschöpft wenn größter Teil der schwachen Säure protolysiert oder der starken Base protoniert

## Bedeutung:

- Einstellen von pH Metern
- Herstellung von Leder, fotografischem Material, Farbstoffen
- Galvanisieren
- Enzymtätigkeit / Blut (Globin)
- Calcium(hydrogen)carbonat verhindern Übersäuerung des Bodens (saurer Regen / Humus)



## Puffer und Le Chatelier

da die Reaktionen zusammenhängen gilt z.B. bei Zugabe v.  $\text{H}_3\text{O}^+$  Ionen wird mehr  $\text{H}_2\text{O}$  gebildet und es entsteht dadurch (durch Anwesenheit schwacher Säure)  $\text{OH}^-$  Ionen → pH Veränderung fällt kl. aus.

## Titration

- Säure + Indikator → Zugabe von Base  
Indikator zeigt den Äquivalenzpunkt an  
 $n(\text{OH}^-) = n(\text{H}_3\text{O}^+)$

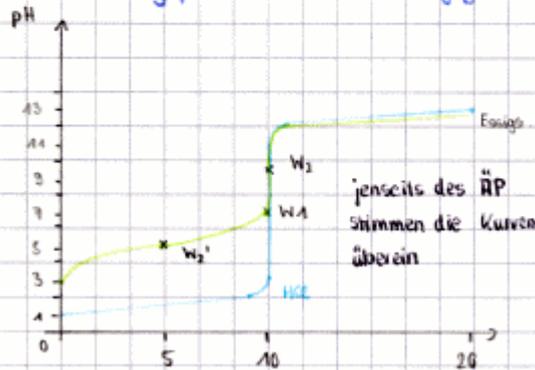
- pH Wert ändert sich durch:
  - Volumenzunahme → verhindern
  - Zugabe der Titrationslg.
  - zu vernachlässigen wenn  $c(\text{Maßlg}) \gg c(\text{Probelsg})$ .

## Indikatoren:

Bromthymolblau  
6 - 7,6  
Phenolphthalein  
8,2 - 10  
Methylrot  
4,2 - 6,2

## Titrationsskurve

Darstellung pH-Wert in Abhängigkeit v. V zugegebener Maßlg.



Wendepunkt  $\hat{=}$  Äquivalenzpunkt

pH = 7  $W_1$  (neutral)

pH = 8,9  $W_2$  (aktual)

→ es liegt Natriumacetatsg. vor  
je nach bas. Wirkung des Säureamons

pH = 4,75  $W_2'$   $pK_s$  Wert

(Hälfte der HA Moleküle  
verbraucht  $c(\text{Ac}^-) = c(\text{HAc})$ )

- pH Sprung
- in der Nähe des 1 WP wird bei schwachen Säuren Pufferwirkung sichtbar.

Äquivalenzpunkt = WP bei Titration 2 schwache / 2 starke Säuren u. Basen  
Neutralpunkt

→ für Basen erfolgt Spiegelung an  $x = 7$

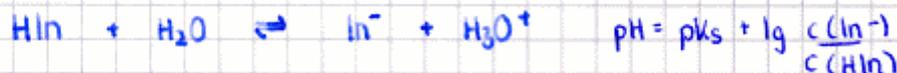
→ keine Sprunghafte Änderung

- Phosphorsäure: 3 Äquivalenzpunkte (nur 2 pH Sprünge, 3ter oberhalb pH 12)

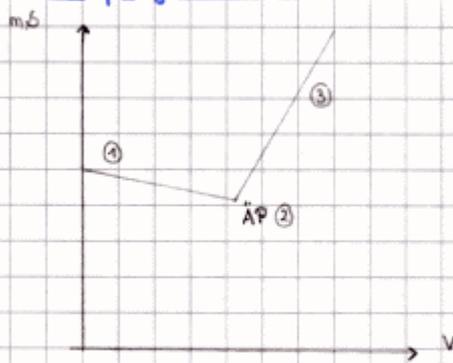
## Indikatoren

- schwache, farbige organische Säuren (deren korresp. Base andersfarbig)

Es stellt sich in wässr. Lsg. ein pH abhäng. GG ein:



- Farbe  $c(\text{Base})$  muss  $10 \times c(\text{HIn})$  sein damit sichtbar  
d.h. Umschlagbereich  $\Delta \text{pH} = 2$   $\text{pH} = \text{p}K_s \pm 1$
- Ind geeignet wenn Äquip. im Umschlagsbereich liegt Fehler klein  
→ man kann auch Indikatoren verwenden die Farbe während pH Sprung ändern
- je kl. pH Sprung desto weniger Ind geeignet  
pH Sprung kleiner  $\Delta 2$  oder nicht steil genug kann mit Ind nicht ermittelt werden
- Ind nur in geringer Menge zugeben (verbraucht Maßlg.)

Leitfähigkeitstiteration:

- ① Es bildet sich ein Salz  
Ionenmenge bleibt ungefähr gleich  
Ionenleit. Ion 2 < Ion 1 Kurve fällt leicht
- ② Alle Ionen der Prüflsg sind verbraucht
- ③ Leitfähigkeit nimmt zu da Ionenanzahl steigt

$$U = R \cdot I$$

Leitfähigk. Ion  $\hat{=}$  Ionenäquivalentleitf.

pH-Berechnung Salzlsg:

1. Welcher Anteil des Salzes reagiert mit Wasser

- MWG
- $c(\text{H}_3\text{O}^+ / \text{OH}^-)$
- pH

· reagieren beide mit Wasser ist Lsg neutral wenn  $\text{pK}_s = \text{pK}_B$

Leitfähigkeitstiteration Bsp.

- $\text{OH}^-$  Ionen werden durch weniger leitfähige  $\text{Cl}^-$  Ionen ersetzt  
kleine / mehrfach geladene Ionen sind stärker hydratisiert u. unbeweglicher  
 $\text{OH}^- / \text{H}_3\text{O}^+$  Ionen besonders leitfähig (Ladungstransport durch auf und Abbau v. H-Brücken statt durch Beweglichkeit  
⇒ Ladung + Beweglichkeit

ÄP → es liegen nur  $\text{Na}^+$  und  $\text{Cl}^-$  Ionen vor

Anstieg → weitere Zugabe von  $\text{OH}^-$  Ionen

# Maßanalytische Verfahren

## Säure-Base-Titration

### Grundlagen

- Säurekonstante  $K_s = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{S}^-)}{c(\text{HA})}$

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

- Ionenprodukt des Wassers  $K_w = c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = 1,00 \cdot 10^{-14} \frac{\text{mol}^2}{\text{l}^2}$

$$\text{p}K_w = -\log K_w$$

- pH und pOH

$\text{pH} = -\log c(\text{H}_3\text{O}^+)$
$\text{pOH} = -\log c(\text{OH}^-)$
$\text{pH} + \text{pOH} = 14$

- Näherungsweise Berechnungen von pH-Werten

#### 1. pH-Wert einer Lösung einer starken Säure

Beispiel: Welchen pH hat eine HCl-Lösung der Konzentration  $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ ?  
 $K_s(\text{HCl}) = 10^3$

Starke Säuren reagieren praktisch vollständig mit Wasser. Die  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionenkonzentration im Gleichgewicht entspricht deshalb der gesamten Säurekonzentration am Anfang.

$$c(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{Gleichgewicht}} \approx c(\text{HA})_{\text{gesamt}}$$

hier:  $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol l}^{-1} \Rightarrow c(\text{H}_3\text{O}^+) = 0,1 \text{ mol l}^{-1}$

$$\text{pH} = 1$$

#### 2. pH-Wert einer Lösung einer schwachen Säure

Beispiel: Welchen pH hat eine Essigsäurelösung der Konzentration  $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ ?  
 $\text{p}K_s = 4,75$

Schwache Säuren reagieren fast überhaupt nicht mit Wasser. Die Gleichgewichtskonzentration der Säure ist deshalb fast genau so groß wie ihre Anfangskonzentration.

$$c(\text{HA})_{\text{gesamt}} \approx c(\text{HA})_{\text{Gleichgewicht}}$$

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = \sqrt{K_s \cdot c(\text{HA}_{\text{gesamt}})}$$

hier:

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{Ac}^-) = c(\text{HAc})_{\text{gesamt}} \cdot K_s$$

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

$$c^2(\text{H}_3\text{O}^+) = c(\text{HAc})_{\text{gesamt}} \cdot K_s = 1,33 \cdot 10^{-3} \Rightarrow \text{pH} = 2,87$$

#### 3. pH-Wert einer Lösung einer schwachen Base

Berechnung über pOH-Wert, sonst wie bei einer schwachen Säure

## Säure-Base-Indikatoren

Säure-Base-Indikatoren sind farbige organische schwache Säuren bzw. Basen, deren korrespondierenden Basen bzw. Säuren eine andere Farbe aufweisen.

$$K_{S(\text{Ind})} = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{Ind}^-)}{c(\text{HInd})}$$

z.B. Bromthymolblau:  $\text{HInd} = \text{gelb}$   $\text{Ind}^- = \text{blau}$

Wenn der pH der Lösung gleich den  $\text{p}K_{S(\text{Ind})}$  ist, sind die Konzentrationen von  $\text{HInd}$  und  $\text{Ind}^-$  gleich. Es tritt eine Mischfarbe auf. (Bromthymolblau; grün). Da unser Auge erst bei einem Konzentrationsverhältnis von etwa 1:10 die stärker konzentrierte Form als rein Farbe wahrnimmt, besitzt jeder Indikator ein Umschlagsintervall von etwa zwei pH-Stufen um seinen  $\text{p}K_S$ -Wert.

Beispiel:

Bromthymolblau ( $K_S = 10^{-7}$ )

wenn  $c(\text{HInd}) = c(\text{Ind}^-) = x \Rightarrow K_{S(\text{Ind})} = \frac{x \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+)}{x} \Rightarrow \text{pH} = 7$

wenn  $c(\text{HInd}) = 10 \cdot c(\text{Ind}^-) = x \Rightarrow K_{S(\text{Ind})} = \frac{x \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+)}{10x} \Rightarrow \text{pH} = 6$

wenn  $c(\text{Ind}^-) = 10 \cdot c(\text{HInd}) = x \Rightarrow K_{S(\text{Ind})} = \frac{10x \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+)}{x} \Rightarrow \text{pH} = 8$

Umschlagsintervall: pH 6-8

Weitere Indikatoren: Phenolphthalein pH 8-10  
Methylrot pH 4-6

$\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{OH}^-$   
farkl  $\rightarrow$  violett  
rot  $\rightarrow$  gelb  
gelb  $\rightarrow$  blau  
grün

**Wichtig:** Bromthymolblau pH 6-8

- Säure-Base-Indikatoren zeigen im Umschlagsbereich einen bestimmten pH-Bereich an. Dieser stimmt jedoch nicht zwangsläufig mit dem Äquivalenzpunkt einer bestimmten Säure-Base-Titrationen überein. Bei Titrationen muß deshalb immer ein Indikator gewählt werden, der mit seinem Umschlagsintervall den Äquivalenzpunkt der Titration abdeckt.
- Indikatoren beeinflussen in ihrer Eigenschaft als Säuren bzw. Basen die Säure-Base-Titration um müssen deshalb möglichst schwach konzentriert verwendet werden.

## Titrationenkurven

A Titration einer starken einprotonigen Säure, z.B.  $\text{HCl}$ , ( $c = 0,1 \text{ mol/l}$ ) mit einer starken Base, z.B.  $\text{NaOH}$  ( $c = 0,1 \text{ mol/l}$ ).

Hydrolysegleichgewichte in der Probe- und der Maßlösung:

Salzsäure (=wäßrige  $\text{HCl}$ -Lsg.):  $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$  da  $K_S$  sehr groß

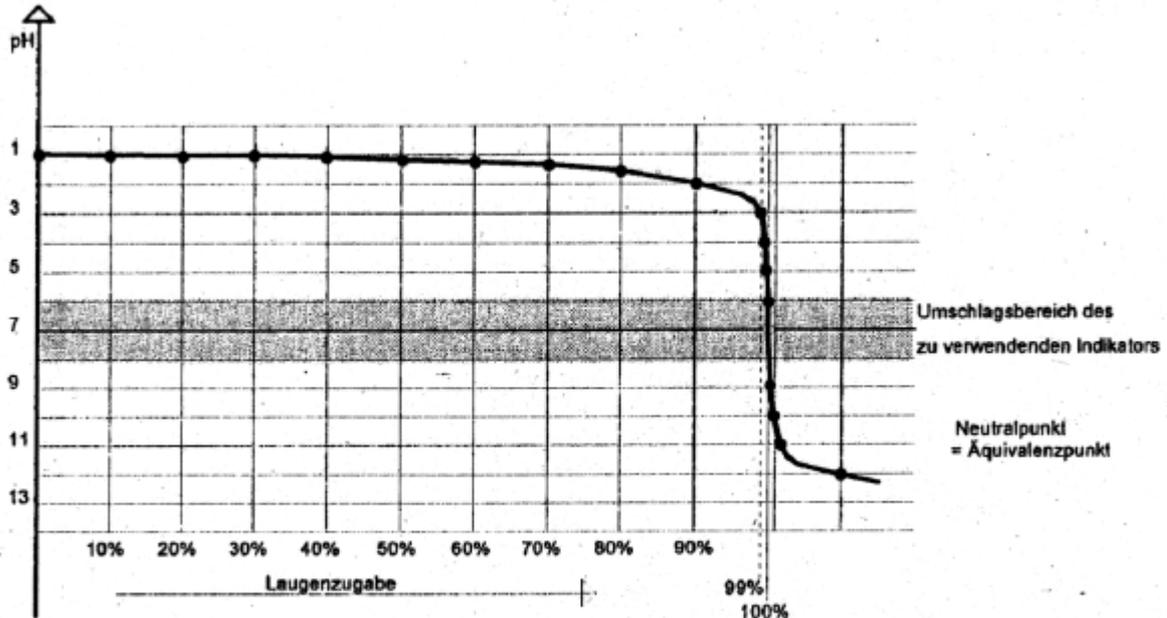
Natronlauge (=wäßrige  $\text{NaOH}$ -Lsg.):  $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$  (salzartig!!)

Neutralisationsreaktion bei Titration:  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$

Bei Zugabe einer äquivalenten Stoffmenge  $\text{NaOH}$  entsteht eine neutrale Lösung

**Äquivalenzpunkt = Neutralpunkt**

## Kurvenverlauf



Anfangskonzentration:  $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-1} \text{ mol/l} = 0,1 \text{ mol/l} \Rightarrow \text{pH}=1$   
 n. Neutralisation von 90%  $\text{H}_3\text{O}^+$ :  $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-2} \text{ mol/l} = 0,01 \text{ mol/l} \Rightarrow \text{pH}=2$   
 n. Neutralisation von 99%  $\text{H}_3\text{O}^+$ :  $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-3} \text{ mol/l} = 0,001 \text{ mol/l} \Rightarrow \text{pH}=3$   
 n. Neutralisation von 99,9%  $\text{H}_3\text{O}^+$ :  $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-4} \text{ mol/l} = 0,0001 \text{ mol/l} \Rightarrow \text{pH}=4$   
 usw.:

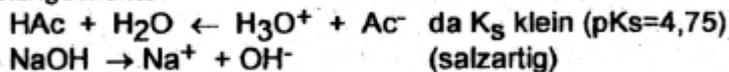
Am Äquivalenzpunkt gilt:  $c(\text{H}_3\text{O}^+) = c(\text{OH}^-) = 10^{-7} \Rightarrow \text{pH} = 7$

**Äquivalenzpunkt = Wendepunkt der Kurve**

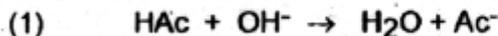
Das Umschlagsgebiet des zu verwendende Indikator muß zwischen 6 und 8 liegen.

**B Titration einer schwachen einprotonigen Säure, z.B. HAc, (  $c = 0,1 \text{ mol/l}$  ) mit einer starken Base, z.B. NaOH (  $c = 0,1 \text{ mol/l}$  ).**

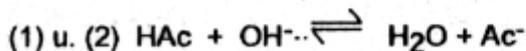
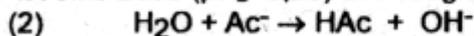
Hydrolysegleichgewichte:



Neutralisationsreaktion:



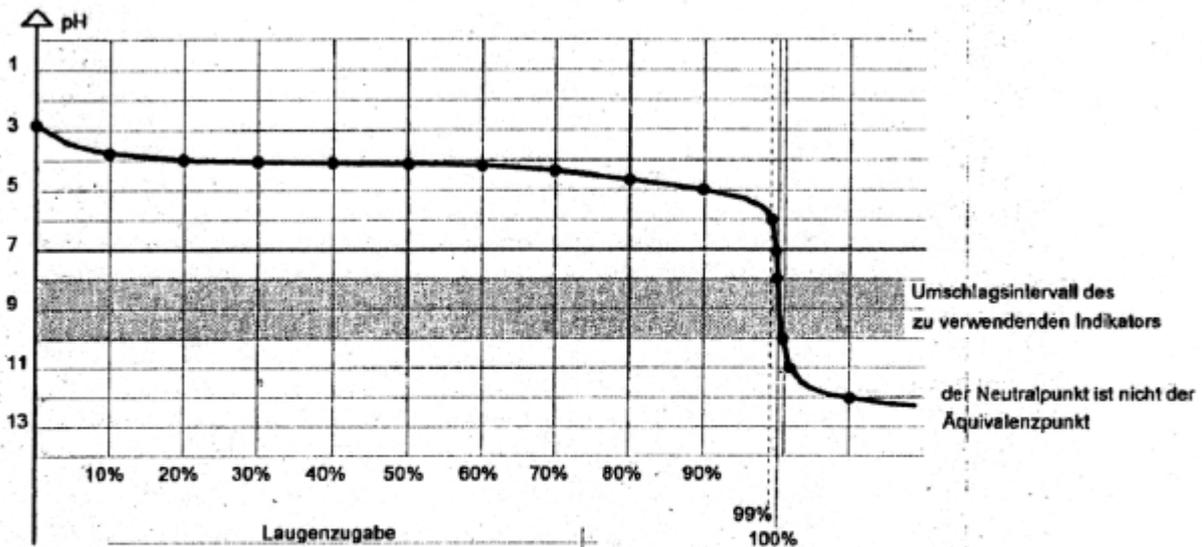
$\text{Ac}^-$  ist eine Base ( $\text{p}K_B=9,25$ ) und reagiert mit Wasser



Bei Zugabe einer äquivalenten Stoffmenge NaOH entsteht keine neutrale Lösung

**Äquivalenzpunkt  $\neq$  Neutralpunkt (liegt im Basischen)**

## Kurvenverlauf



## Nährungsberechnung des Äquivalenzpunktes

$$c(\text{Ac}^-)_{\text{AP}} = c(\text{HAc})_{\text{gesamt}}$$

$$c(\text{OH}^-) = \sqrt{K_B(\text{Ac}^-) \cdot c(\text{Ac}^-)} = \sqrt{10^{-9.25} \cdot 0,1} = 7,5 \cdot 10^{-6}$$

$$p\text{OH} = 5,125$$

$$p\text{H} = 8,875$$

Das Umschlagsgebiet des zu verwendenden Indikators muß zwischen 8 und 10 liegen.

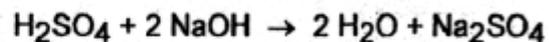
## Stöchiometrische Berechnungen:

allgemein:



$$n(\text{H}_a\text{S}) = \frac{1}{a} n(\text{YOH})$$

Beispiel:



$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2} n(\text{NaOH})$$

$$\text{mit: } c = \frac{n}{V}$$

$$c(\text{H}_a\text{X}) = \frac{c(\text{YOH})V(\text{YOH})}{a \cdot V(\text{H}_a\text{X})}$$

$$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{c(\text{NaOH})V(\text{NaOH})}{2 \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4)}$$

Mit  $M = \frac{m}{n}$  läßt sich auch die Masse der titrierten Säure bzw. Base berechnen

## Redox titrationen (Beispiel: Manganometrie)

Die Manganometrie ist eine Redox titration zur **Bestimmung oxidierbarer Stoffe**.  
Als **Maßlösung** dient eine **Permanganatlösung** bekannter Konzentration.

Im **Sauren** (meist) entstehen  $Mn^{2+}$ -Ionen (Redoxäquivalent:  $1/5 MnO_4^-$ ).

Im **Basischen** (selten) entsteht  $MnO_2$  (Redoxäquivalent:  $1/3 MnO_4^-$ ).

Es gilt:  $c(1/5 MnO_4^-) = 5c(MnO_4^-)$

$c(1/3 MnO_4^-) = 3c(MnO_4^-)$

Zugrundeliegende Reaktionen

im Sauren:  $MnO_4^- + 5 e^- + 8 H_3O^+ \rightarrow Mn^{2+} + 12 H_2O$

im Basischen:  $MnO_4^- + 3 e^- + 2 H_2O \rightarrow MnO_2 + 4 OH^-$

*und neutralen*

**Äquivalenzpunktbestimmung** ohne zusätzliche Indikatoren!

$MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$   
violett                      farblos

Bis zum Äquivalenzpunkt entfärbt sich die zugetropfte  $MnO_4^-$ -Lösung. Danach tritt bei einem leichten  $MnO_4^-$ -Überschuß eine Rosafärbung auf.

### Anwendungsbeispiele

$Fe^{2+}$ -Bestimmung:  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$

Wasserstoffperoxidbest.:  $H_2O_2 + 2 H_2O \rightarrow O_2 + 2 e^-$

Oxalsäure- ( $H_2C_2O_4$ ) bzw. Oxalat- ( $C_2O_4^{2-}$ ) Best.:  $C_2O_4^{2-} \rightarrow 2 CO_2 + 2 e^-$

### Rechenansatz

(Beispiel:  $Fe^{2+}$ -Bestimmung im Sauren))

Reaktionsgleichung:  $MnO_4^- + 5 Fe^{2+} + 8 H_3O^+ \rightarrow Mn^{2+} + 5 Fe^{3+} + 12 H_2O$

Stoffmengenvergleich:  $n(Fe^{2+}) = n(\frac{1}{5} MnO_4^-)$  oder aus der Reaktionsgleichung

$n(Fe^{2+}) = 5n(MnO_4^-)$

Berechnung von m oder c:  $M = \frac{m}{n}; c = \frac{n}{V}$

$m(Fe^{2+}) = 5c(MnO_4^-) \cdot V(MnO_4^-) \cdot M(Fe^{2+})$

falls Masse oder ppm-Angabe gefordert

$c(Fe^{2+}) = \frac{5c(MnO_4^-) \cdot V(MnO_4^-)}{V(Fe^{2+})}$

falls Stoffmengenkonzentration gefordert



Redoxsystem	Säure-Base-System
Übertragung von Elektronen ( $e^-$ )	Übertragung von Protonen ( $H^+$ )
Reduktionsmittel (Red) = Elektronendonator	Säure (HA) = Protonendonator
Oxidationsmittel (Ox) = Elektronenakzeptor	Base ( $A^-$ ) = Protonenakzeptor
Korrespondierendes Redoxpaar $Red \rightleftharpoons Ox + z e^-$	Korrespondierendes Säure-Base-Paar $HA \rightleftharpoons A^- + H^+$
Redoxreaktion $Red\ 1 + Ox\ 2 \rightleftharpoons Ox\ 1 + Red\ 2$	Säure-Base-Reaktion $HA + B^- \rightleftharpoons A^- + HB$
Redoxdisproportionierung (Reaktion nach rechts) $2 \overset{x}{RedOx} \rightleftharpoons \overset{x-z}{Red} + \overset{x+z}{Ox}$	Säure-Base-Disproportionierung (Reaktion nach rechts) $2 HA \rightleftharpoons A^- + H_2A^+$
Redoxkomproportionierung (Reaktion nach links)	Säure-Base-Komproportionierung (Reaktion nach links)
Stellung des korrespondierenden Redoxpaares in der elektrochemischen Spannungsreihe ( $E^0$ -Reihe) entspricht Elektronendonator- bzw. -akzeptortendenz von Red bzw. Ox (Vorhersagen der Reaktionen)	Stellung des korrespondierenden Säure-Base-Paares in der $pK_S$ -Reihe entspricht Protonendonator- bzw. -akzeptortendenz von HA bzw. $A^-$ (Vorhersagen der Reaktionen)
Nernst-Gleichung (Redoxpotential $E$ ) $E(Red/Ox) = E^0(Red/Ox) + \frac{0,059\text{V}}{z} \cdot \lg \frac{[c(Ox)]}{[c(Red)]}$	Henderson-Hasselbalch-Gleichung (pH-Wert) $pH = pK_S + \lg \frac{[c(A^-)]}{[c(HA)]}$