

4 Säure-Base-Reaktionen

5.-7. Halbttag

4.1 Einführung

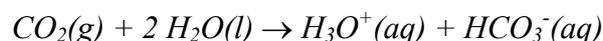
Ein wichtiger Reaktionstyp, an dem die allgemeinen Gesetzmäßigkeiten des chemischen Gleichgewichts, die im vorherigen Kapitel behandelt wurden, wiederholt und präzisiert werden können, sind die Säure-Base-Reaktionen. Hier geht es nun nicht mehr um die Aufstellung des allgemeinen Massenwirkungsgesetzes und die Berechnung der Gleichgewichtskonstante K_c , sondern um den speziellen Fall der Dissoziationskonstante K_s , die Berechnung von pH-Werten etc.

Säuren und Basen gehören zu den wichtigsten Substanzklassen, die Sie während Ihrer Ausbildung kennen lernen werden. Ihre typischen Stoffeigenschaften resultieren in unterschiedlichste Anwendungen des Lebens (Reinigungsmittel, Stoffwechselfunktionen, Puffer, Düngemittel...). Darüber werden Sie im Laufe Ihres Praktikums mehr erfahren. Zudem werden Sie gegen Ende dieses Kapitels in der Lage sein, mit Hilfe von Säure-Base-Reaktionen quantitative Analysen durchzuführen. Sie werden den Säuregehalt in Tafelessig bestimmen können, den Calciumanteil in Eierschalen und die Säurebindekapazität von Antacida, um nur einiges zu nennen.

Exkurs

Saurer Regen

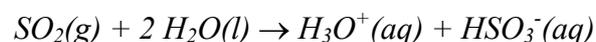
Regen hat in den meisten Fällen einen niedrigeren pH-Wert als 7, was mit den in der Atmosphäre vorhandenen Substanzen zusammenhängt. Den größten Einfluss auf die Acidität des Niederschlags hat CO_2 . Kohlendioxid bewirkt wie jedes Nichtmetalloxid in Wasser eine saure Reaktion:



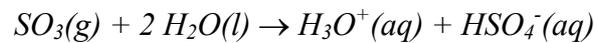
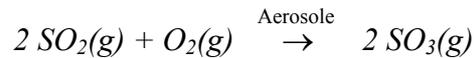
Dadurch wird der pH-Wert von „normalem“ Regen auf 5,7 abgesenkt.

Die Besorgnis über den sauren Regen resultiert aus der Tatsache, dass Regenwasser häufig einen pH-Wert aufweist, der weit unter 5,6 liegt. Die Ursache dafür liegt in den Nichtmetalloxiden Schwefeldioxid, SO_2 , und den Stickstoffoxiden (NO_2 , NO , gemeinsam als NO_x bezeichnet).

Eine Hauptrolle für das atmosphärische SO_2 ist die Oxidation von Schwefel bei der Verbrennung fossiler Energieträger, denn alle fossilen Energieträger enthalten unterschiedliche Mengen an Schwefel (von Spuren bis zu etwa 4%). Dem Schwefeldioxid stehen in der Atmosphäre zwei Wege offen. Es kann sich mit Wasser zu schwefliger Säure verbinden:

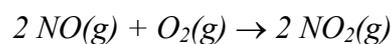


Oder es reagiert in der Gegenwart von Staubteilchen und Aerosolen mit Sauerstoff zu Schwefeltrioxid, dem Säureanhydrid der Schwefelsäure:

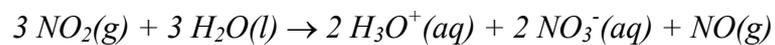


Beide Mechanismen der SO_2 -Entfernung führen zu sauren Produkten.

Eine wichtige Quelle für Stickstoffoxide ist die Reaktion von Stickstoff und Sauerstoff in den Hochtemperatur-Verbrennungskammern der Kraftfahrzeugmotoren und der stromerzeugenden Kraftwerke. Stickstoffmonoxid, NO , reagiert mit atmosphärischem Sauerstoff zu Stickstoffdioxid, NO_2 :



Das NO_2 reagiert wiederum mit Wasser zu Salpetersäure und Stickstoffmonoxid:



Wieder entsteht Säure in den Regentropfen.

Die Auswirkungen des sauren Regens sind von großer Tragweite. Ein sinkender pH-Wert von Seen und Flüssen kann die Qualität, Quantität und die Arten des Lebens im Wasser beeinflussen. Eine Abnahme des pH-Wertes der Böden wirkt sich auf die Pflanzen- und Fruchtarten aus, die man ertragreich anbauen kann. Der Säureangriff auf den Kalkstein von Denkmälern, Statuen und Gebäuden sowie auf Baustahl kann deren Zerstörung beschleunigen. Allerdings ist es immer noch schwierig, die tatsächliche Wirkung des sauren Regens genau zu bewerten. Es fehlen einheitliche Beobachtungen (was an ständigen Änderungen der Technik und Ausstattung liegt) und experimentelle Daten, um eine signifikante Änderung des pH-Wertes seit Beginn der industriellen Revolution bestätigen zu können. Darüber hinaus ist es noch immer schwierig, den Zusammenhang zwischen dem Ort der Quelle und dem Ort der Wirkung zu verstehen [7].



Abb. 4.1 Ein Wald im Allgäu 1988 und 1995

Zum Ablauf der Praktikumstage:

Sie werden sich an den kommenden Tagen mit den Grundlagen der Säure-Base-Reaktionen, Indikatoren und Puffern sowie Titrationen beschäftigen.

Da für die Säure-Base-Titrationen nur zwei Computerplätze zur Verfügung stehen, empfiehlt es sich, je nach Studentenzahl mindestens drei bis fünf Gruppen zu bilden. An den folgenden drei Praktikumstagen können dann jeweils zwei Gruppen am Computer Titrationen durchführen, während sich die anderen Teilnehmer mit den übrigen Versuchen auseinandersetzen.



1. pH-Wert-Bestimmungen

Geräte:

mehrere Bechergläser (50 ml), Indikatorpapier, pH-Checker

Chemikalien:

Substanzen aus dem Alltag wie Essigsäure, Neutralreiniger, Milch, Wein, Mineralwasser, Waschmittel etc.

Durchführung:

Der pH-Checker muss zu Beginn der Messungen kalibriert werden. Dazu verwendet man meistens zwei Pufferlösungen vom pH-Wert 7 und 4.

In die Bechergläser wird jeweils etwas Lösung gegeben und mit Hilfe von Indikatorpapier und des pH-Checkers der pH-Wert ermittelt.

Entsorgungsratschläge für die Schule:

Die Lösungen können mit viel Wasser ins Abwasser gegeben werden.

2. Vergleich der Säurestärke von zwei gleichkonzentrierten Säuren

Geräte:

2 Reagenzgläser, Spatel

Chemikalien:

verd. Salzsäure, verd. Essigsäure (jeweils $c = 2 \text{ mol/l}$), Magnesiumband

Durchführung:

Füllen Sie in das eine Reagenzglas Salzsäure, in das andere Essigsäure. Geben Sie ein kleines Stück Magnesiumband dazu und beobachten Sie die unterschiedliche Stärke der Gasentwicklung.

Entsorgungsratschläge für die Schule:

Die Lösungen können mit viel Wasser ins Abwasser gegeben werden.

3. Abhängigkeit des Protolysegrades von der Verdünnung**Geräte:**

pH-Meter oder -Checker, mehrere Bechergläser (50 ml), Vollpipette (10 ml), 3 Messkolben (100 ml)

Chemikalien:

Essigsäure ($c=1 \text{ mol/l}$)

Durchführung:

Das pH-Meter muss wie der pH-Checker zu Beginn der Messung kalibriert werden. Dazu verwendet man für das pH-Meter Pufferlösungen vom pH-Wert 4, 7 und 9 und für den pH-Checker Pufferlösungen vom pH-Wert 4 und 7.

Stellen Sie eine Essigsäure der Konzentration 10^{-1} mol/l her. Dazu entnehmen Sie mit einer Vollpipette 10 ml der 1 molaren Essigsäure und füllen diese in einem Messkolben auf 100 ml mit entmin. Wasser auf. Entsprechend stellen Sie Essigsäure-Lösungen der Konzentration 10^{-2} und 10^{-3} mol/l her. Messen Sie anschließend die pH-Werte der Lösungen mit dem pH-Meter (pH-Checker). Dabei beginnt man die Messung bei der Lösung mit der niedrigsten Konzentration. [8]

Hinweis:

Die Reste der Essigsäure ($c = 0,1 \text{ mol/l}$) werden für einen späteren Versuch („Puffer“) aufbewahrt.

Entsorgungsratschläge für die Schule:

Die Lösungen können ins Abwasser gegeben werden.

Fragen und Aufgaben:

1. Man trage die Messergebnisse in eine Tabelle ein und berechne:
 - a) die H_3O^+ -Ionenkonzentration der Lösung (= CH_3COO^- -Ionenkonzentration),
 - b) die Konzentration der nicht dissoziierten Essigsäure,
 - c) den Protolysegrad α und
 - d) die Säurekonstante K_s

Diese Werte werden ebenfalls in die Tabelle eingetragen.

Danach vergleiche man die Protolysegrade α sowie die Säurekonstante K_s der einzelnen Lösungen miteinander.

2. Diskutieren Sie die gewonnenen Ergebnisse im Zusammenhang mit dem Ostwald'schen Verdünnungsgesetz. Machen Sie sich klar, dass zwar die Lage eines chemischen Gleichgewichts (ausgedrückt durch die Konzentrationen in mol/l von Edukten und Produkten), nicht aber die Gleichgewichtskonstante von den Anfangskonzentrationen c_0 abhängen kann!

4. pH-Werte von wässrigen Salzlösungen

Geräte:

Reagenzgläser, Spatel

Chemikalien:

Ammoniumacetat ($\text{NH}_4(\text{CH}_3\text{COO})$), Ammoniumcarbonat ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$), Ammoniumchlorid (NH_4Cl), Dinatriumhydrogenphosphat (Na_2HPO_4), Natriumdihydrogenphosphat (NaH_2PO_4), Natriumhydrogencarbonat (NaHCO_3), Natriumhydrogensulfat (NaHSO_4), Natriumchlorid (NaCl), Natriumacetat ($\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$), Kupfersulfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$), Eisen(III)nitrat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$), Kaliumaluminiumsulfat ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$), entmin. Wasser, Indikatorpapier oder -lösung, pH-Meter (pH-Checker)

Durchführung:

In etwas Wasser wird jeweils eine Spatelspitze des Salzes gelöst und der pH-Wert mit Hilfe des Indikatorpapiers, der Indikatorlösung oder des pH-Meters (pH-Checkers) bestimmt.

Hinweis:

Weil entmin. Wasser verwendet wird, fallen die pH-Werte etwas niedriger aus. (Entmin. Wasser hat einen pH-Wert von etwa 6.)

Entsorgungsratschläge für die Schule:

Die Lösungen können bis auf die kupferhaltigen Lösungen ins Abwasser gegeben werden. Letztere müssen in den Behälter für Schwermetallabfälle.

Fragen und Aufgaben:

1. Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen für den Lösungsprozess der Salze. Begründen Sie kurz den sauren bzw. basischen Charakter der einzelnen Substanzen.
2. Finden Sie heraus, welche Reinigungs- und Pflegemittel in Ihrem Haushalt Säuren, Laugen bzw. saure und alkalische Salze enthalten. Nennen Sie Beispiele.

5. Amphoteres Verhalten von Aluminiumhydroxid

Geräte:

Reagenzglas, Spatel, 2 Pipetten, Brenner

Chemikalien:

Kaliumaluminiumsulfat ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, Alaun), verd. Schwefelsäure, verd. Natronlauge, Universalindikatorlösung

Durchführung:

In einem Reagenzglas wird eine Spatelspitze des Salzes in etwa 2 ml Wasser gelöst. Eventuell wird dabei erhitzt. Dann werden 2 Tropfen Universalindikator hinzugegeben. Mit Hilfe einer Pipette wird verd. Natronlauge zugetropft, bis sich ein Niederschlag von $\text{Al}(\text{OH})_3$ bildet. Danach wird soviel Natronlauge zugetropft, bis sich der Niederschlag wieder auflöst. Das gleiche wird mit der verd. Schwefelsäure durchgeführt. Parallel dazu werden die Farbumschläge beobachtet.

Entsorgungsratschläge für die Schule:

Nach Neutralisation kann die Lösung ins Abwasser gegeben werden.

Fragen und Aufgaben:

1. Bei welchem pH-Wert fällt $\text{Al}(\text{OH})_3$ aus?
2. Stellen Sie die Reaktionsgleichungen für die Zugabe von NaOH und H_2SO_4 auf.

6. Puffer und ihre Wirkung**Geräte:**

Bechergläser (50 ml), Messzylinder (50 ml), Glasstäbe, Bürette, pH-Meter (pH-Checker)

Chemikalien:

Salzsäure ($c = 0,1 \text{ mol/l}$), Natronlauge ($c = 0,1 \text{ mol/l}$), Lösungen von Essigsäure, Ammoniak, Natriumacetat, Ammoniumchlorid, Natriumhydrogenphosphat und Natriumdihydrogenphosphat (jeweils $c = 0,1 \text{ mol/l}$), entmin. Wasser

Durchführung:

In je einem Becherglas werden gemischt

- 15 ml NaAc -Lösung und 15 ml Essigsäure
- 15 ml Ammoniaklösung und 15 ml NH_4Cl -Lösung
- 15 ml Na_2HPO_4 -Lösung und 15 ml NaH_2PO_4 -Lösung.

Die pH-Werte der drei Pufferlösungen werden gemessen.

Die Pufferlösungen werden halbiert und jeweils ein Teil mit 2. ml Salzsäure aus der Bürette versetzt. Die pH-Werte der resultierenden Lösungen werden gemessen. Es wird entsprechend fortgefahren, bis die pH-Werte signifikant kleiner werden. Analog dazu werden die anderen Teile Pufferlösungen mit Natronlauge versetzt.

Als Vergleich wird der pH-Wert von entmin. Wasser gemessen. Dann werden jeweils 15 ml Wasser mit 2 ml Salzsäure bzw. 2 ml Natronlauge versetzt und die pH-Werte der resultierenden Lösungen gemessen.

Entsorgungsratschläge für die Schule:

Alle Versuchsreste können mit viel Wasser in den Abguss gegeben werden.

Fragen und Aufgaben:

1. Tragen Sie in einem Koordinatensystem die pH-Werte gegen die Zugabe an Säure/Lauge auf.
2. Erklären Sie die Wirkungsweise der Puffersysteme.

Weiterführende Aufgabe

Die folgende Aufgabe dient der Übung und Vertiefung. Sie können sich zu Hause mit ihr näher auseinandersetzen. Versuchen Sie dabei zunächst, sie alleine zu lösen, bevor Sie sich den Lösungsvorschlag anschauen.

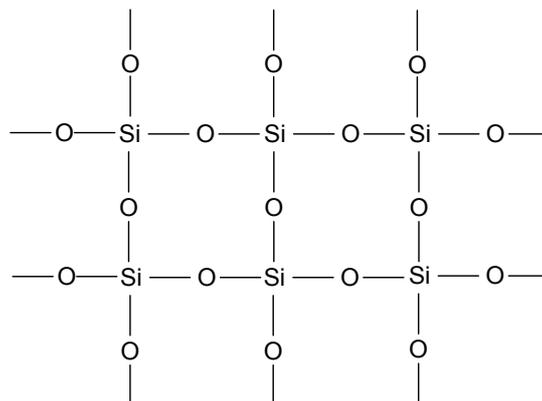
Puffervermögen von Böden

Zur Untersuchung des Puffervermögens von Böden führt man folgende Analyse durch: Man gibt eine bestimmte Menge einer luftgetrockneten Bodenprobe in einen Erlenmeyerkolben, versetzt mit einem definierten Volumen Salzsäure ($c = 0,1 \text{ mol/l}$) und füllt mit dest. Wasser auf 100 ml auf. Die Suspension lässt man 24 Stunden stehen und misst dann deren pH-Wert. Die Tabelle fasst die Ergebnisse für verschiedene Bodentypen zusammen.

Boden	Einwaage in g	pH-Wert nach Zugabe von Salzsäure ($c = 0,1 \text{ mol/l}$) $V(\text{HCl}) =$					
		0 ml	1 ml	2 ml	4 ml	8 ml	16 ml
Sand (quarzreich, humus- und kalkfrei)	10	6,5	3,2	2,9	2,5	2,2	1,9
Gartenerde (humus- und kalkreich)	5	7,2	6,9	6,8	6,5	6,3	6,3
Lehm (humusarm, kalkfrei)	10	6,8	6,5	6,0	5,0	4,2	2,9
Hochmoortorf (gut zersetzt)	5	3,8	3,0	2,7	2,4	2,0	1,7
zum Vergleich: dest. Wasser	-						

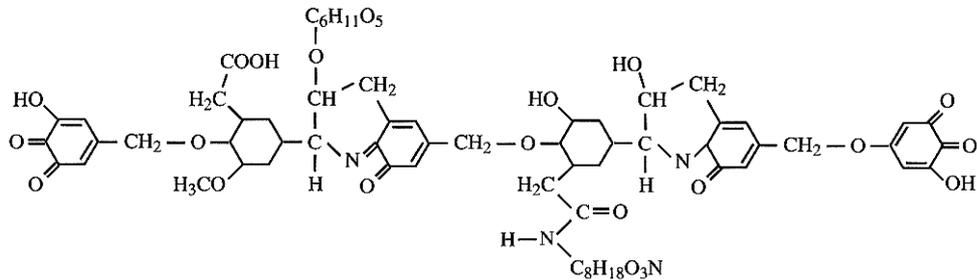
Information zu den Bodentypen:

Ausschnitt aus der Struktur von Quarz:



Chemische Formel von Kalk: CaCO_3

Humus: Gemisch organischer Stoffe, die bei der Zersetzung toter Organismen entstehen. Dabei treten zunächst besonders häufig auch organische Säuren und deren Calcium- und Magnesiumsalze auf. Im Torf bilden sich als Folge des Prozesses der Inkohlung Substanzen folgender (bzw. ähnlicher) Struktur:



Aufgaben:

1. Berechnen Sie die pH-Werte für die Vergleichsansätze mit dest. Wasser und tragen Sie diese pH-Werte in die Tabelle ein!
2. Stellen Sie die Tabellenwerte graphisch dar (X-Achse: V(HCl); Y-Achse: pH-Wert)!
3. Erklären sie die Unterschiede hinsichtlich der Anfangs-pH-Werte!
4. Erläutern Sie die verschiedenartigen Kurvenverläufe!
5. Weshalb lässt man die Bodenproben vor der Bestimmung des pH-Wertes 24 Stunden stehen?
6. Vergleichen Sie die Auswirkungen des sauren Regens auf die verschiedenen Bodentypen!

Lösungsvorschlag:

1. Ergebnisse der Berechnung der pH-Werte bei Zugabe von Salzsäure zu 100 ml dest. Wasser:

Boden	Einwaage in g	pH-Wert nach Zugabe von Salzsäure (c = 0,1 mol/l) V(HCl) =					
		0 ml	1 ml	2 ml	4 ml	8 ml	16 ml
zum Vergleich: dest. Wasser	-	7,0	3,0	2,7	2,4	2,1	1,9

- 2.

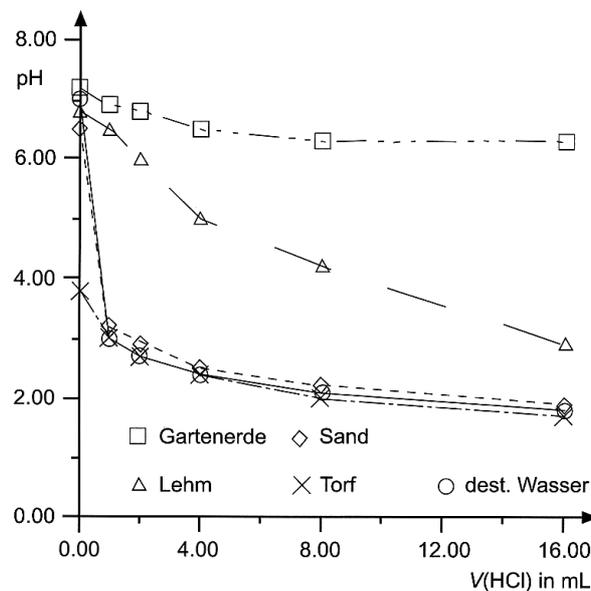
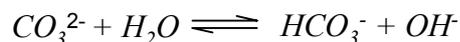


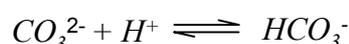
Abb. 4.2 Pufferwirkung verschiedener Bodentypen.

3. Die Aufschlemmung der Gartenerde reagiert als einzige alkalisch, was auf die Gegenwart von Calciumcarbonat zurückzuführen ist:



Aber auch das Puffersystem *organische Säure/Salz der Säure* trägt mit zum Anfangs-pH-Wert bei. Dieses Puffersystem ist auch für den schwach sauren Anfangs-pH-Wert der Lehmsuspension verantwortlich. Torf hingegen ist reich an organischen Säuren. Daher ist der Anfangs-pH-Wert bereits relativ gering. Reiner Quarzsand (wasserunlöslich) hat keinen Einfluss auf den pH-Wert des Wassers. Die schwach saure Reaktion der Suspension ist auf andere Bestandteile, die im geringen Maße vorhanden sind, zurückzuführen. (Eventuell wurde auch Wasser verwendet, das nicht völlig neutral war.)

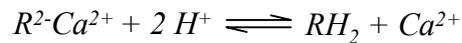
4. Quarz kann nicht als Protonenakzeptor fungieren; er ist also als Puffer unwirksam. Daher sind die Kurven für Sand und dest. Wasser praktisch deckungsgleich. Hervorragende Puffereigenschaften besitzt hingegen Gartenerde. Einerseits wirkt das Carbonat-Ion als Protonenfänger:



und



Andererseits tragen auch die Salze der organischen Säuren zur Pufferwirkung bei. Dabei werden die Metall-Kationen freigesetzt (Ionenaustauschvorgang):
(R = Säurerest).



Beim Lehm fehlt hingegen das Carbonat. Die Pufferwirkung beruht also nur auf den Salzen der organischen Säuren. Da der Humusgehalt aber vergleichsweise gering ist, ist auch die Pufferkapazität gering, und der pH-Wert fällt bereits sehr bald ab.

Torf enthält hauptsächlich organische Säuren, die keine Protonenakzeptoren sondern Protonendonatoren (schwache Säuren) sind. Daher verläuft die Kurve zunächst deutlich unter der des dest. Wassers und verläuft dann im stark sauren Bereich mit dieser praktisch deckungsgleich.

- Die Ionenaustauschvorgänge erfolgen bei Böden nur sehr langsam (Quellungsvorgänge, Eindringen in das Innere eines Bodenpartikels).
- Der Bodentyp mit dem geringsten Puffervermögen ist auch am stärksten von der Versauerung betroffen, hier also der Sandboden. Der pH-Wert von Gartenerde hingegen sinkt erst nach längerer Zeit. Einen Sonderfall stellt Torf dar. Moorwasser an sich ist bereits relativ sauer. Da Regenwasser (noch) nicht stark sauer ist, hat der saure Regen auf Moorböden kaum Auswirkungen. [18]

7. Herstellen einer Pufferlösung mit bestimmtem pH-Wert

Geräte:

Erlenmeyerkolben (300 ml), Messzylinder (10 ml), pH-Meter

Chemikalien:

Essigsäure, Natriumacetat, Natriumdihydrogenphosphat, Dinatriumhydrogenphosphat, Ammoniumchlorid, Ammoniak, Natriumhydrogencarbonat, Natriumcarbonat

Durchführung:

Es soll ungefähr 50-100 ml Pufferlösung mit bestimmtem pH-Wert hergestellt werden (der Wert wird vom Assistenten zugewiesen).

Dabei werden je nach pH-Bereich folgende Substanzen verwendet:

Puffer	pH-Bereich
Essigsäure/Natriumacetat	3,8-5,8
Natriumdihydrogenphosphat/ Dinatriumhydrogenphosphat	6,2-8,2
Ammoniumchlorid/Ammoniak	8,2-10,2
Natriumhydrogencarbonat/Natriumcarbonat	9,4-11,4

Die Pufferlösung wird vom Assistenten mit dem pH-Meter überprüft.

Erläuterung:

Beispielrechnung: Es sollen 50 ml einer Pufferlösung mit pH-Wert 4,9 hergestellt werden.

Es gilt:

$$pH = pK_s + \lg \frac{c(\text{Base})}{c(\text{Säure})}$$

Mit $pK_s(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,74$ folgt:

$$4,9 = 4,74 + \lg \frac{c(\text{Base})}{c(\text{Säure})}$$

$$0,16 = \lg \frac{c(\text{Base})}{c(\text{Säure})}$$

$$1,45 = \frac{c(\text{Base})}{c(\text{Säure})}$$

Es werden 25 ml einer 1 molaren Essigsäure vorgelegt. Darin sind 0,025 mol Essigsäure enthalten. Demnach müssen $1,45 \cdot 0,025 \text{ mol} = 0,03625 \text{ mol}$ Natriumacetat zugefügt werden. Dies entspricht einer Menge von 2,9725 g (Molmasse von Natriumacetat (wasserfrei) = 82 g, Achtung: Wenn nur wasserhaltiges Natriumacetat vorhanden ist, ist die Molmasse entsprechend höher!). Anschließend wird mit entmin. Wasser auf 50 ml aufgefüllt.

Denken Sie daran, dass sich viele Salze nicht so gut in Wasser lösen, wie Sie vielleicht vermuten. Setzen Sie daher die von Ihnen eingesetzten Salzmengen möglichst klein an (1 g pro Substanz reicht schon aus!).

Anmerkung:

Für den nächsten Versuch werden Pufferlösungen mit folgenden pH-Werten benötigt: 4,5; 6,5; 8,5; 11. Dies sollte bei der Pufferherstellung beachtet werden.

Exkurs**Puffer**

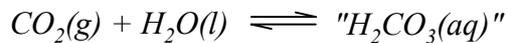
Puffer sind Lösungen, die bei Zugabe von Säuren oder Basen den pH-Wert weitgehend konstant halten. Meistens bestehen sie aus einer schwachen Säure und ihrem Salz.

Der pH-Wert des menschlichen *Blutes* sollte stets innerhalb eines Bereichs von 7,35 und 7,45 gehalten werden. Dies ist für viele lebenswichtige Funktionen von größter Bedeutung. Ein pH-Wert unterhalb von 6,9 und oberhalb von 7,6 führt zum Tod. Damit der pH-Wert stets im zulässigen Bereich bleibt, existieren im Blut gleich mehrere Puffersysteme. Das wichtigste ist dabei das Kohlensäure/Hydrogencarbonat-System ($\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$).

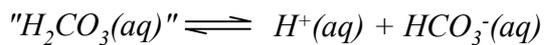
Der Körper regelt die Konzentrationen der beiden Komponenten des $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ -Puffers über verschiedene Mechanismen. Die Kohlensäure-Konzentration des Blutes wird über die Atmung geregelt, die Konzentration des Hydrogencarbonat-Ions über die Ausscheidung im Urin.

Ein weiteres wichtiges Puffersystem, dessen Komponenten ebenfalls Kohlensäure und Carbonate sind, befindet sich in unseren *Ozeanen*. Es funktioniert durch das Zusammenspiel von in der Atmosphäre befindlichem Kohlendioxid und den Kalkfelsen am Meeresgrund (s. Abb. 4.3).

Das CO_2 aus der Luft reagiert mit Wasser zu Kohlensäure:



Die Kohlensäure dissoziiert gemäß:



In das Meerwasser eintretende Laugen können durch die Kohlensäure neutralisiert werden. Für den Fall, dass die Kohlensäurekonzentration nicht ausreichen sollte, kann weiteres Kohlendioxid aus der Atmosphäre aufgenommen werden, was eine Erhöhung des Kohlensäureanteils bewirkt.

Was passiert aber, wenn der pH-Wert des Meerwassers sinkt? Zunächst einmal ist aufgrund der Tatsache, dass H_2CO_3 eine schwache Säure ist, stets die Base HCO_3^- vorhanden, die H^+ -Ionen abfangen kann. Als zweites reagieren die am Meeresgrund existierenden Kalkfelsen mit Wasser nach folgender Reaktion:



Dies liefert die Base CO_3^{2-} , die mit H^+ -Ionen zunächst zu HCO_3^- und schließlich zu H_2CO_3 und damit zu CO_2 und H_2O reagieren kann. Der pH-Wert wird dadurch wieder erhöht.

Das Puffersystem der Ozeane ist insofern sehr clever, als die Pufferkomponenten nicht ständig in Lösung vorliegen, sondern je nach Bedarf aus der Atmosphäre als CO_2 und den Riffeln als CaCO_3 entnommen werden können.

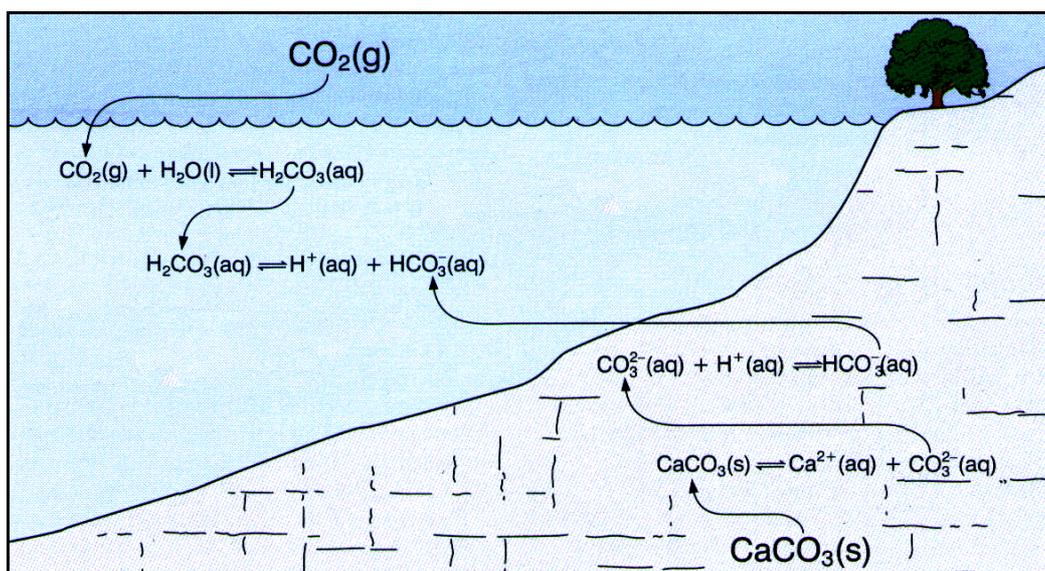


Abb. 4.3 Puffergleichgewichte im Meer.

Man kann sich gut vorstellen, dass zu einer Zeit, als die Atmosphäre noch zu 35% aus CO₂ bestand, Kalkfelsen noch nicht existierten. Die damaligen Gesteine bestanden lediglich aus Silikaten. Die ersten Kalkvorkommen entstanden ungefähr vor 2 Milliarden Jahren [19].

8. Rotkohlsaft als Indikator

Geräte:

2 Bechergläser (250 ml), Brenner, Dreifuß, Netz, Trichter, Filterpapier, mehrere Reagenzgläser, Reagenzglashalter, Tropfpipette, weißes Papier

Chemikalien:

Rotkohlblätter, Pufferlösungen mit pH-Werten von 4,5; 6,5; 8,5 und 11; Salzsäure, Natronlauge (jeweils $c = 0,1 \text{ mol/l}$), verd. Natronlauge ($c = 2 \text{ mol/l}$), Leitungswasser, Alltagsubstanzen (Zitronensaft, Tafelessig, Waschmittel, Duschbad, Kernseife...), Indikatorpapier

Durchführung:

Zur Herstellung von Rotkohlsaft gibt man frische, zerkleinerte Rotkohlblätter in ein Becherglas mit Leitungswasser und kocht die Mischung einige Minuten, bis sich eine rote Lösung gebildet hat. Nach dem Abkühlen filtriert man ab.

(Sollten Sie in der Schule Rotkohlsaft als Indikator herstellen und den Saft nicht sofort verwenden, können Sie ihn in kleine Gefäße (z.B. für Eiswürfel) oder Plastiktüten füllen. So hat man immer passende Portionen zur Hand.)

In Reagenzgläser werden nun jeweils 5 ml der oben hergestellten Pufferlösungen sowie Salzsäure und Natronlauge der Konzentrationen $c = 0,1 \text{ mol/l}$, Natronlauge der Konzentration $c = 2 \text{ mol/l}$ und Leitungswasser gegeben. Dazu tropft man jeweils etwas Rotkohlsaft. (Arbeiten Sie mit weißem Hintergrund und warten Sie ein paar Minuten, bis sich die endgültigen Farben eingestellt haben!)

Schließlich werden übliche Lösungen von verschiedenen Alltagsubstanzen (Zitronensaft, Tafelessig, Waschmittel, Kernseife, Duschbad...) hergestellt und mit Rotkohlsaft durch Vergleich der aufgestellten „Farborgele“ die pH-Werte bestimmt. Vergleichen Sie Ihre Ergebnisse mit Indikatorpapier.

Entsorgungsratschläge für die Schule:

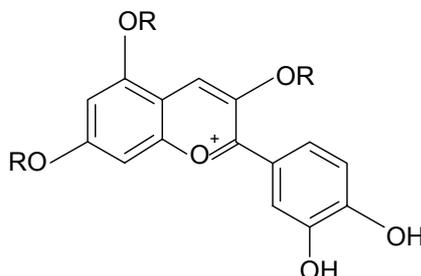
Die Lösungen können ins Abwasser gegeben werden.

Fragen und Aufgaben:

1. Fassen Sie die pH-Werte mit den Farben des Rotkohls in einer Tabelle zusammen.
2. Welche pH-Werte haben die jeweiligen Alltagsubstanzen? Gibt es vielleicht zwischen den Werten mit Indikatorpapier und Rotkohlsaft als Indikator große Unterschiede?

Informatives über den Farbstoff des Rotkohls:

Rotkohl enthält als Farbstoff *Cyanidin*, das folgende Form aufweist:



Die beiden OH-Gruppen können Protonen abgeben, was eine Farbänderung hervorruft. Der gleiche Farbstoff kommt übrigens auch in roten Rosen, Hortensien und blauen Kornblumen vor. Allerdings beruht hier die unterschiedliche Farbe nicht auf verschiedenen pH-Werten. In der Kornblume ist das Cyanidin noch zusätzlich an dreiwertige Ionen wie Al^{3+} und Fe^{3+} gebunden, was die Farbänderung verursacht. Man spricht hier von Komplexbildung. Sie werden diese Bindungsart im nächsten Kapitel genauer unter die Lupe nehmen.

Auch Gärtner machen sich dieses Phänomen zunutze. So gießen Sie rote Hortensien während ihrer Blütezeit mit Lösungen von Aluminium- oder Eisensalzen; dann werden die Blüten nicht rot, sondern blau. Andere vergraben sogar rostige Nägel im Wurzelbereich. Probieren Sie das doch auch mal aus.

4.2 Säure-Base-Titrationen

Mit den folgenden Versuchen werden Sie eine weitere quantitative Analyseverfahren kennen lernen, die *Säure-Base-Titration (Volumetrie)*. Damit Sie sich zunächst mit den dafür notwendigen Geräten und der entsprechenden Arbeitstechnik vertraut machen können, sollen diese kurz vorgestellt werden.

Bei der Durchführung von Analysen werden unterschiedliche Volumenmessgeräte verwendet. Dabei unterscheidet man zwei Klassen: auf *Ausguss (Ablauf)* und auf *Einguss (Einlauf)* justierte.

Zu den auf *Einguss* justierten Volumenmessgeräten gehören der Messzylinder und der Messkolben, wobei letzterer genauer ist. Sie werden mit **In** markiert. Auf *Einguss* justiert bedeutet, dass die bis zur Marke eingefüllte Menge dem angezeigten Volumen entspricht.

Volumenmessgeräte, die auf *Ablauf* justiert sind, sind beispielsweise Vollpipetten, Messpipetten und Büretten. Sie sind mit **Ex** gekennzeichnet. Bei diesen Messgefäßen entspricht die entnommene Menge dem angezeigten Volumen. Typisch ist hierbei, dass stets ein kleines Restvolumen im Messgefäß zurückbleibt und nicht ausgeblasen werden darf.

Leichte Verschmutzungen können beispielsweise mit Aceton oder Ethanol entfernt und anschließend die Geräte über eine Vakuumpumpe getrocknet werden.

Genau justierte Volumenmessgeräte dürfen nie erhitzt, also auch nicht in den Trockenschrank gelegt werden. Durch die Ausdehnung des Glases verliert die Justierung an Genauigkeit.

Messkolben:

Messkolben sind Gefäße mit einem nach oben engen, zylindrischen Hals. Die Öffnung wird mit einem genormten Schliffstopfen verschlossen.

Messkolben werden vorwiegend zur Herstellung und zum Verdünnen von Lösungen verwendet.

Das genaue, angegebene Volumen ist dann eingestellt, wenn die untere Wölbung des Flüssigkeitsmeniskus mit der Ringmarke am Hals des Messkolbens übereinstimmt. Dabei sollten die Augen mit dem Meniskus eine Ebene bilden, um *parallaxefreies* Ablesen zu gewährleisten.

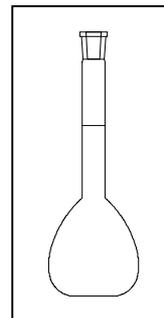
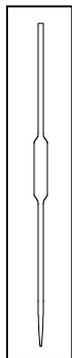


Abb. 4.4 Messkolben

Arbeiten mit Messkolben:

- Die Messkolben müssen fettfrei sein und vor dem Gebrauch mit dem verwendeten Lösemittel vorgespült werden.
- Sind die Substanzen, von denen eine Lösung hergestellt werden soll, schwerlöslich, oder lösen sie sich stark exo- bzw. endotherm, so werden sie in einem Becherglas aufgelöst und nötigenfalls wieder auf Raumtemperatur gebracht.
- Die Überführung eines Feststoffs bzw. einer Lösung in den Messkolben erfolgt mit Hilfe eines Trichters und unter Nachspülen mit entmin. Wasser.
- Der Messkolben wird zunächst nur bis etwa $\frac{3}{4}$ der Höhe des Bauches aufgefüllt und durch Schwenken die Lösung homogenisiert. Dann wird bis knapp unter die Marke weiter aufgefüllt. Eventuell wird mit Fließpapier am Kolbenhals befindliches Lösemittel aufgenommen. Mit einer Pipette wird schließlich genau bis zur Eichmarke aufgefüllt. Parallaxenfehler beim Einstellen des Volumens sollten vermieden werden.

Vollpipetten:

Vollpipetten sind zu einer Spitze ausgezogene, in der Mitte zylindrisch ausgeweitete Glasrohre. Die Messmarke befindet sich kurz oberhalb der Erweiterung. Im Unterschied zu Messpipetten weisen Vollpipetten keine Skalierung auf. Man kann mit ihnen daher nur ein bestimmtes vorgegebenes Gesamtvolumen abmessen.

Vollpipetten sind auf Ablauf justiert. Beim Auslaufen des abgemessenen Volumens muss stets eine Restmenge zurückbleiben.

Abb. 4.5 Vollpipette

Arbeiten mit Vollpipetten:

- Die Pipetten müssen fettfrei und die Pipettenspitze darf nicht beschädigt sein.
- Die abzumessende Flüssigkeit wird nie mit dem Mund, sondern stets mit einem geeigneten Hilfsmittel angesaugt (Peleusball, Pipettierhilfe).
- Vor Gebrauch muss die Pipette mit der abzumessenden Flüssigkeit vorgespült werden.
- Bevor der Meniskus der Flüssigkeit genau auf die Ringmarke eingestellt wird, muss mit einem saugfähigen Papier die Außenseite der Spitze abgewischt werden.
- Ablesefehler (Parallaxenfehler) müssen vermieden werden.
- Beim Ablauen der Flüssigkeit wird die Pipette senkrecht und unter leichtem Drehen an die schräg gestellte Gefäßwand gehalten.

- Die Wartezeit, die auf der Pipette angegeben ist, muss beachtet werden und das dann noch vorhandene Restvolumen in der Pipette zurückbleiben.

Büretten:

Büretten sind zylindrische, ca. 10 mm dicke skalierte Glasrohre mit einem regulierbaren Ablauf. Sie messen bei einer Titration das verbrauchte Volumen einer Maßlösung.

Die gebräuchlichsten Büretten fassen ein Volumen von 50 ml. Die Skala ist in 1-ml- und 0,1-ml-Abschnitte eingeteilt und wird von oben nach unten abgelesen. Das genaue Ablesen von Volumina wird mit Hilfe eines *Schellbachstreifens* erleichtert. Diese Ablesehilfe ist ein Streifen, der mit weißem Milchglas auf der Bürettenrückseite eingeschmolzen ist. Durch Lichtbrechung erscheint der Streifen an der Begrenzungsfläche des Flüssigkeitsmeniskus als Spitze, welche mit der Skala genau verglichen werden kann.

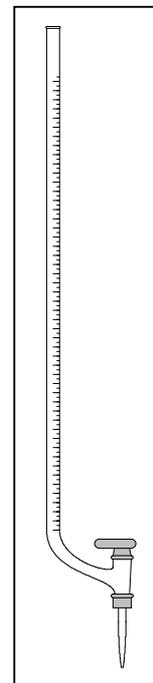


Abb. 4.6 Bürette

Arbeiten mit Büretten:

- Die Bürette muss eine einwandfreie Spitze haben, und der Hahn oder das Ventil müssen absolut dicht sein.
- Die Bürette muss mit der verwendeten Maßlösung vorgespült werden.
- Die Maßlösung wird langsam durch einen Bürettentrichter in die Bürette gefüllt, damit möglichst keine Luftblasen entstehen. Luftblasen werden durch leichtes Klopfen an die Gefäßwand und durch Abfließen der Lösung beseitigt.
- Nach dem Befüllen wird der Trichter entfernt und der Anfangspunkt der Titration eingestellt. Es muss nicht notwendigerweise bei Null begonnen werden. Das Volumen an Maßlösung kann auch als Differenz ermittelt werden (so ergibt eine Titration von 5 bis 12 ml einen Verbrauch von 7 ml).

Das richtige Titrieren:

1. In einen Erlenmeyerkolben wird eine bestimmte Menge an *Analyselösung* pipettiert und der entsprechende Indikator dazugegeben.
2. Die Bürette wird mit *Maßlösung* befüllt und der Anfangspunkt der Titration eingestellt.
3. Während der Titration wird nur auf die Analyselösung geachtet, der Füllstand der Bürette ist unwichtig. Eine Hand ist immer am Hahn der Bürette zu halten und mit der anderen wird der Erlenmeyerkolben leicht geschwenkt.
4. Zu Beginn der Titration kann die Maßlösung zügig zugegeben werden, zum Ende ist eine tropfenweise Zugabe sinnvoll.
5. Ist der Äquivalenzpunkt scheinbar erreicht (oder steht kurz bevor), so werden alle, im Verlauf der Titration entstandenen, Spritzer mit wenig entmin. Wasser zur Analyselösung gespült.
6. Bei Erreichen des Äquivalenzpunktes wird der Füllstand der Bürette abgelesen und notiert.
7. Die Titration wird in der Regel dreimal durchgeführt, um das Ergebnis zu präzisieren. Die verbrauchten Volumina an Maßlösung werden gemittelt.



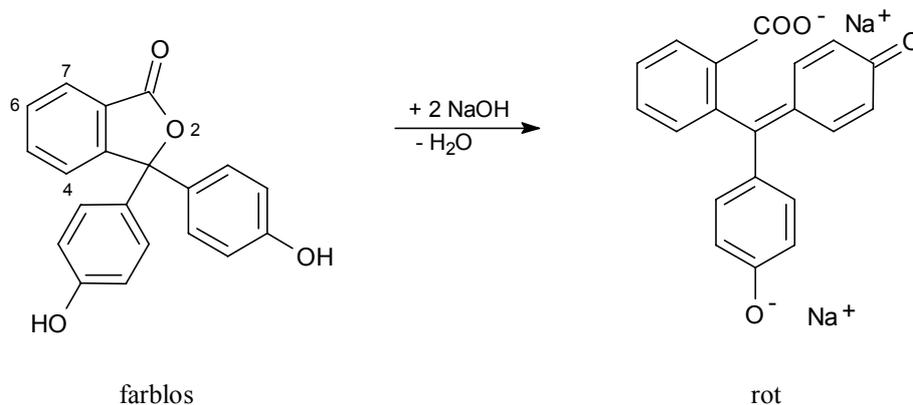
Machen Sie sich zunächst mit Hilfe entsprechender Literatur mit den theoretischen Grundlagen von Säure-Base-Titrationen vertraut (z.B. [20,21,22,6]).

Führen Sie dann eine Titration mit Indikator durch, um die Konzentration einer Säure zu bestimmen. Danach werden Sie am Computerplatz an Stelle eines Indikators ein pH-Meter benutzen. Dies ermöglicht es Ihnen, während einer Titration den pH-Wert der Lösung genau zu verfolgen.

1. Säure-Base-Titration mit Indikator

Der Gehalt an Säuren bzw. Basen kann mit Hilfe eines Säure-Base-Indikators bestimmt werden. Dies ist ein Stoff, der am Äquivalenzpunkt seine Farbe ändert und dadurch den Endpunkt der Titration sichtbar macht.

Ein sehr häufig verwendeter Indikator ist Phenolphthalein. Es wechselt im pH-Bereich von 8,3 bis 10 seine Farbe von farblos nach rot und wird vorwiegend bei der Titration einer starken Säure mit einer starken Base benutzt:



Geräte:

3 Erlenmeyerkolben (100 ml), Vollpipette (25 ml), Peleusball, Bürette

Chemikalien:

Natronlauge ($c = 0,1 \text{ mol/l}$), Salzsäure mit unbekannter Konzentration (aus der Analysenaugabe), Phenolphthalein

Durchführung:

In die drei Erlenmeyerkolben werden jeweils 25 ml der Salzsäure pipettiert, mit 2-3 Tropfen Phenolphthalein versetzt und mit etwas Wasser aufgefüllt. Dann wird in den ersten Kolben langsam die Natronlauge zugetropft, bis der Indikator von farblos nach rosa umschlägt. Das zugetropfte Volumen wird notiert. Dasselbe erfolgt mit den beiden anderen Kolben.

Allerdings sollte hier am vorher ermittelten Äquivalenzpunkt besonders vorsichtig gearbeitet werden, um diesen zu präzisieren.

Aus den ermittelten Volumina wird der Mittelwert berechnet und daraus die Konzentration der Salzsäure bestimmt.

Entsorgungsratschläge für die Schule:

Die Lösungen können mit viel Wasser verworfen werden.

Weiterführende Aufgabe

Bei einer Säure-Base-Titration sollte man stets den richtigen Indikator wählen. Dabei muss man darauf achten, dass der pH-Wert des Äquivalenzpunktes mit dem pH-Wert des Farbumschlags des Indikators übereinstimmt.

Um sich dies nochmals klarzumachen, führen Sie bitte zu Hause folgende Aufgabe durch. Versuchen Sie zunächst die Aufgabe alleine zu lösen, bevor Sie sich den Lösungsvorschlag anschauen.

Maßanalytische Bestimmung von Speiseessig

Zwei Studenten sollen den Essigsäure-Gehalt eines Speiseessigs, dessen Stoffmengenkonzentration mit $c = 0,8 \text{ mol/l}$ (5%ig) angegeben ist, überprüfen. Sie titrieren jeweils 30 ml Speiseessig mit Natronlauge der Stoffmengenkonzentration $c = 1 \text{ mol/l}$. Zur Ermittlung des Äquivalenzpunktes benutzt ein Student Phenolphthalein, der andere Methylorange.

Als sie ihre Ergebnisse vergleichen, stellen sie fest, dass sie unterschiedliche Volumina an Natronlauge verbraucht haben. Zur Überprüfung führen sie eine weitere Titration mit der gleichen Menge Speiseessig durch, verfolgen jedoch diesmal die pH-Wertänderung während der Titration. Sie erhalten die abgebildete Titrationskurve.

Informationen:

$$pK_S(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,75$$

$$pK_S(\text{Methylorange}) = 3,8$$

$$pK_S(\text{Phenolphthalein}) = 8,8$$

Für korrespondierende Säure/Base-Paare gilt die folgende Beziehung $pK_S + pK_B = 14$

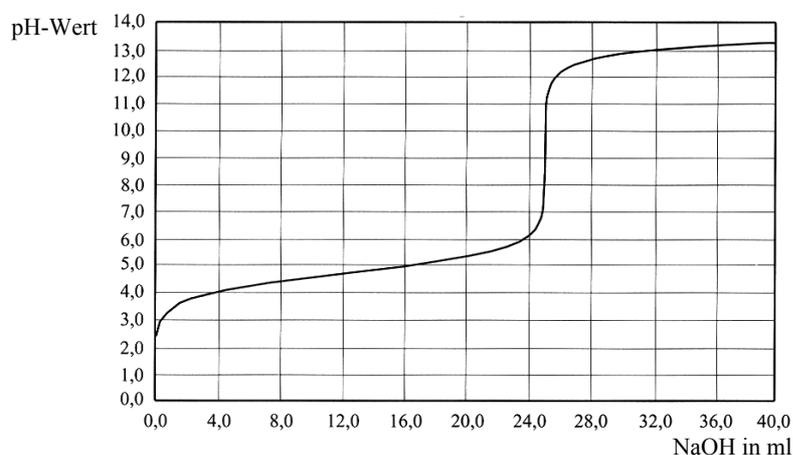


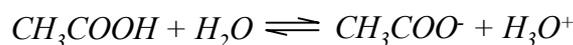
Abb. 4.7 Titrationskurve von Essigsäure.

Aufgaben:

1. Interpretieren Sie den Verlauf des Graphen!
2. Stimmt die angegebene Stoffmengenkonzentration des Speiseessigs?
3. Warum liegt der pH-Wert des Äquivalenzpunktes im alkalischen Bereich? Geben Sie den genauen pH-Wert unter Berücksichtigung des experimentellen Volumens am Äquivalenzpunkt an!
4. Welcher Indikator hat den korrekten Wert ergeben? Begründen Sie Ihren Vorschlag.

Lösungsvorschlag:

1. Essigsäure ist eine schwache Säure, die in Wasser nur zu einem geringen Maß dissoziiert vorliegt:



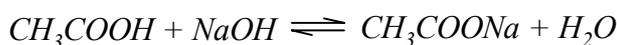
Die Kurve beginnt deshalb bei einem höheren pH-Wert als eine vollständig in Wasser dissoziierte Säure.

Der relativ starke Anstieg des pH-Wertes zu Beginn der Titration ist auf die Reaktion der Hydroxid-Ionen mit Oxonium-Ionen, die durch die geringe Deprotonierung der Essigsäure entstanden sind, zurückzuführen. Der sich anschließende Bereich entspricht einem Essigsäure/Acetat-Ionen-Puffersystem, so dass trotz Zugabe von Hydroxid-Ionen nur eine geringe Änderung des pH-Wertes eintritt.

In der Nähe des Äquivalenzpunktes wird die pH-Wert-Änderung immer größer, weil die Konzentration der Essigsäure so stark verringert worden ist, dass schon sehr geringe Mengen an Hydroxid-Ionen zu einer großen pH-Wert-Änderung führen. Der Wendepunkt des pH-Sprunges, der dem Äquivalenzpunkt entspricht, liegt im alkalischen Bereich.

Nach dem pH-Sprung findet so gut wie keine Reaktion der Hydroxid-Ionen mehr statt, die zugeführte Hydroxid-Ionen bewirken nur noch eine Erhöhung des pH-Wertes. Im Verlaufe der Zugabe sind jedoch immer größere Mengen notwendig, um gleiche pH-Wert-Änderungen zu erreichen. Die pH-Wert-Änderung wird deshalb mit steigender Zugabe an Hydroxid-Ionen immer geringer.

2. Am Äquivalenzpunkt liegen laut folgender Reaktionsgleichung äquivalente Stoffmengen von Essigsäure und Natronlauge vor.



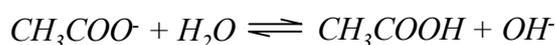
Unter Berücksichtigung der Beziehung $n = c \cdot V$ lässt sich die Konzentration der titrierten Essigsäure wie folgt berechnen:

$$n(\text{NaOH}) = n(\text{CH}_3\text{COOH})$$

$$c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) = c(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot V(\text{CH}_3\text{COOH})$$

$$c(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{V(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{1 \text{ mol/l} \cdot 0,025 \text{ l}}{0,03 \text{ l}} = 0,833 \text{ mol/l}$$

3. Am Äquivalenzpunkt liegt eine Natriumacetat-Lösung vor. Die Acetat-Ionen reagieren aufgrund ihrer größeren Basizität entsprechend der folgenden Gleichung mit Wasser unter Bildung von Hydroxid-Ionen, so dass sich eine alkalische Lösung einstellt.



Zur Berechnung des pH-Wertes wird zunächst der pOH-Wert der Acetat-Lösung berechnet, aus dem mittels der Beziehung $pH + pOH = 14$ der pH-Wert berechnet werden kann. Da die Acetat-Ionen schwache Basen sind, kann zur Berechnung des pOH-Wertes die folgende Näherungsgleichung angewendet werden:

$$pOH = \frac{1}{2} \cdot (pK_b(CH_3COO^-) - \lg c_0(CH_3COO^-))$$

Die Ausgangskonzentration der Acetat-Ionen lässt sich gemäß

$$c(CH_3COO^-) = \frac{n(CH_3COO^-)}{V(CH_3COO^-)}$$

berechnen, wobei die Stoffmenge der Acetat-Ionen laut der Gleichung aus Aufgabe (2) gleich der Stoffmenge der zugegebenen Natronlauge ist und das Volumen der Natriumacetat-Lösung gleich der Summe der Volumina von Essigsäure und zugegebener Natronlauge ist.

$$n(CH_3COO^-) = n(NaOH) = c(NaOH) \cdot V(NaOH)$$

$$V(CH_3COO^-) = V(CH_3COOH) + V(NaOH)$$

$$c(CH_3COO^-) = \frac{c(NaOH) \cdot V(NaOH)}{V(CH_3COOH) + V(NaOH)} = \frac{1 \text{ mol/l} \cdot 0,025 \text{ l}}{0,03 \text{ l} + 0,025 \text{ l}} = 0,455 \text{ mol/l}$$

$$pOH = \frac{1}{2} \cdot (9,25 - \lg 4,55) = 4,3$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 4,3 = 9,7$$

4. Indikatoren sind Säuren, deren korrespondierende Basen eine andere Farbe besitzen. Zum eindeutigen Erkennen einer der Farben muss die Indikatorsäure bzw. Indikatorbase im zehnfachen Überschuss vorliegen. Das Verhältnis der Konzentration von Indikatorsäure (HInd) bzw. Indikatorbase (Ind⁻) ist abhängig von pH-Wert und kann durch die *Henderson-Hasselbalch-Gleichung* beschrieben werden:

$$pH = pK_s(HInd) + \lg \frac{c(Ind^-)}{c(HInd)}$$

Wie die folgende Rechnung zeigt, beträgt der Umschlagsbereich eines Indikators zwei pH-Einheiten, er erfolgt im Bereich $pH = pK_s \pm 1$.

$$\text{Reine Farbe der Indikatorsäure: } pH \leq pK_s + \lg \frac{1}{10} \leq pK_s - 1$$

$$\text{Reine Farbe der Indikatorbase: } pH \geq pK_s + \lg 10 \geq pK_s + 1$$

Bei $pH = pK_s$ liegen gemäß der *Henderson-Hasselbalch-Gleichung* Indikatorsäure und Indikatorbase in gleichen Konzentrationen vor, man sieht eine Mischfarbe.

Da die größte Änderung des pH-Wertes innerhalb des pH-Sprunges am Äquivalenzpunkt ist, sollte der pK_s -Wert der Indikatorsäure in der Nähe des pH-Wertes des Äquivalenzpunktes liegen. Dies trifft nur für den Indikator Phenolphthalein zu. Der Umschlagsbereich des Indikators Methylorange liegt im Pufferbereich, es erfolgt während der Titration eine kontinuierliche Änderung der Farbe. [18]

2. Säure-Base-Titrations am Computer

Führen Sie am Computerplatz folgende Titrations durch:

1. *Starke Säure mit starker Base:* Salzsäure mit Natronlauge
2. *Schwache Säure mit starker Base:* Essigsäure mit Natronlauge
3. *Mehrprotonige Säure mit starker Base:* Phosphorsäure mit Natronlauge

Eine Arbeitsanleitung liegt am Platz aus.

Fragen und Aufgaben:

1. Nehmen Sie mit Hilfe des Computers die pH-Kurven auf.
 2. Wie unterscheiden sich die pH-Kurven voneinander (Steilheit, Lage des Äquivalenzpunktes in Bezug zum pH-Wert...)?
 3. Bestimmen Sie den Gehalt der jeweiligen Säuren.
 4. Ermitteln Sie die pK_s -Werte der Essig- und Phosphorsäure.
 5. Skizzieren Sie den Verlauf einer pH-Kurve, die sich ergibt, wenn Natronlauge vorgelegt und Salzsäure aus der Bürette zugetropft wird.
-

4.3 Quantitative Analysen von Alltagssubstanzen

8.-9. Halbtage

Es sollen nun von Ihnen drei Analysen durchgeführt werden. Hierbei handelt es sich um die Bestimmung der *temporären Wasserhärte* und des *Calciumgehalts in Eierschalen* sowie um die *Säurekapazität von Antacida*.

Bevor genaue Versuchsbeschreibungen ausgeteilt werden, sollen Sie sich zunächst selbst mit der gestellten Aufgabe auseinandersetzen und nach einer Lösung suchen. Dieses *problemorientierte Vorgehen* macht Sie mit dem Prozess der naturwissenschaftlichen Erkenntnisgewinnung näher bekannt.

Auf den nächsten Seiten folgen die Materialien für die Analysen.

4.3.1 Bestimmung der Härte von Trink- und Brauchwässern

Infomaterial

Was ist Wasserhärte und was hat sie zur Folge?

Der Begriff **Härte** entstand aus der Eigenschaft von Wasser, bei der Anwesenheit von Calcium-Ionen die Waschwirkung von Seifen vor allem durch die Bildung unlöslicher Kalkseifen zu verringern. (Kalkseifen sind Calciumsalze höherer Fettsäuren, z.B. der Palmitinsäure.)

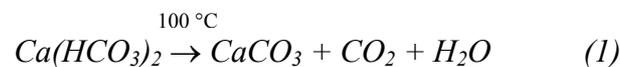
Die Bestandteile des Wassers, die die Wasserhärte verursachen, also die **Härtebildner**, sind die im Wasser gelösten Calcium- und Magnesiumsalze, u.a. $Ca(HCO_3)_2$, $Mg(HCO_3)_2$, $CaCl_2$ und auch das weniger gut lösliche $CaSO_4$.

Die Summe dieser Salze wird als **Gesamthärte** bezeichnet.

Man unterscheidet zwei Arten von Härte:

1. Die temporäre Härte (zeitweilige, vorübergehende Härte) oder Carbonathärte:

Sie beruht auf dem Anteil an $Ca(HCO_3)_2$ und $Mg(HCO_3)_2$. Die temporäre Härte verursacht Kalkablagerungen, da sich beim Erhitzen des Wassers die Hydrogencarbonat-Ionen zersetzen und dabei Kesselstein ($CaCO_3$) bilden:



Zu hohe Wasserhärte führt zu starken Kesselsteinablagerungen in Warmwasser- und Heizungsanlagen und ist wegen des geringeren Wärmeleitungsvermögens von $CaCO_3$ wärmetechnisch ungünstig. Im Haushalt wird das Aroma von Kaffee und Tee durch die Wasserhärte beeinträchtigt, die menschliche Haut wird beim Waschen mit hartem Wasser spröde (Hautporen werden verstopft).

2. Die permanente Härte (bleibende Härte) oder Sulfathärte:

Sie resultiert aus den Calcium- und Magnesiumsalzen der Schwefel-, Salz-, Salpeter- und auch der Kiesel- bzw. Phosphorsäure.

In welcher Einheit wird Wasserhärte angegeben?

Die Härte des Wassers wird auf die Konzentration an Erdalkali-Ionen bezogen und in *mmol/l* oder *Grad Deutscher Härte °dH* angegeben. Es gilt folgender Zusammenhang:

$$1 \text{ mmol CaO/l} = 56 \text{ mg CaO/l} = 5,6 \text{ °dH}$$

$$10 \text{ mg CaO/l} = 1,0 \text{ °dH}$$

bzw.

$$1 \text{ mmol MgO/l} = 40,3 \text{ mg MgO/l} = 5,6 \text{ °dH}$$

$$7,14 \text{ mg MgO/l} = 1,0 \text{ °dH}$$

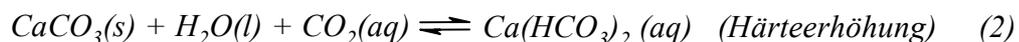
Bei der **Gesamthärtebestimmung** (Summe des Gehaltes an Ca^{2+} und Mg^{2+}) wird die Härte in der Regel als Ca^{2+} bzw. CaO berechnet.

Trink- und Brauchwässer werden je nach Härtegrad zwischen „sehr weich“ und „sehr hart“ eingeordnet:

<i>sehr weich</i>	:	0-4 °dH
<i>weich</i>	:	4-8 °dH
<i>mittel hart</i>	:	8-12 °dH
<i>ziemlich hart</i>	:	12-18 °dH
<i>hart</i>	:	18-30 °dH
<i>sehr hart</i>	:	mehr als 30 °dH

Wie entsteht Wasserhärte?

Calcium- und Magnesium-Ionen sind in fast allen natürlichen unbelasteten Gewässern zu finden. Aus den Gesteinen Dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), Kalkstein (CaCO_3) und Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) werden sie durch Kohlensäure in Form der Hydrogencarbonate in Lösung gebracht:



Wasser aus Kalk, Gips- und Dolomitgebieten weist daher hohe Härtegrade bis mehr als 30 °dH auf, Wasser aus Buntsandsteingebieten (Silikate) dagegen enthält nur geringe Mengen an Calcium- und Magnesiumsalzen. Nach der deutschen Wasserstatistik wird von etwa 85% aller Wasserwerke Trink- und Brauchwasser mit mehr als 5 Härtegraden abgegeben. Unter Berücksichtigung der geologischen Verhältnisse gilt Wasser mit mehr als 25 °dH im allgemeinen als verunreinigt.

Oberflächenwasser hat meistens geringere Härtegrade als Grundwasser. In planktonreichen Seen und Teichen kann durch Kohlensäureassimilation der Planktonorganismen eine biogene Entkalkung stattfinden (Rückreaktion von *Glg.(2)*).

Eine „Verhärtung“ des Grundwassers kann z.B. auch aus Müllhalden erfolgen. Werden Mülldeponien durch versickerndes Regenwasser ausgelaugt, geben sie das durch die Fäulnis der Pflanzenbestandteile entstandene freie Kohlendioxid an das Grundwasser ab. Das Wasser

wird dadurch saurer, was das Lösen des Kalks in den Böden beschleunigt (Hinreaktion von *Glg.(2)*).

Calciumsalze geraten zudem aus Düngemitteln in das Grundwasser. Erhöhte Magnesiumgehalte treten durch Abwässer der Kaliindustrie auf. Im Trinkwasser verursachen sie einen bitteren Geschmack im Zusammenwirken mit Chlorid- und Sulfat-Ionen.

In Bezug auf den Mineralstoffbedarf des Menschen werden Konzentrationen zwischen 20 und 60 mg/l an Ca^{2+} als günstig angesehen; im Trinkwasser sollen 280 mg/l an Ca^{2+} bzw. 125 mg/l an Mg^{2+} nicht überschritten werden.

Problem: Wie finde ich heraus, ob das von mir verwendete Wasser so hart ist, dass ich beim Wäschewaschen neben dem Waschmittel einen zusätzlichen Entkalker verwenden muss?

Überlegen Sie sich, wie Sie am besten an dieses Problem herangehen können. Setzen Sie sich dazu mit Ihren Kommilitonen zusammen und schreiben Sie in Form eines *Brainstormings* Ihre Ideen auf. Machen Sie dies ohne jede Wertung. Wichtig ist, dass Sie zunächst alles, was Ihnen zu diesem Thema einfällt, festhalten. Eine Wertung und Gliederung kann anschließend erfolgen.

Versuchen Sie anschließend, Ihre Gedanken zu ordnen. Nützlich ist hierbei, ein *Flussdiagramm* zu erstellen, an dem Ihr Vorgehen deutlich wird.

Sollten Sie selbst nicht zu einem Ergebnis kommen, können Ihnen die folgenden Fragen weiterhelfen. Versuchen Sie aber zunächst, es ohne die Fragen zu schaffen.

- *Was müssen Sie bei dem von Ihnen verwendeten Leitungswasser bestimmen?*
- *Überlegen Sie, welche quantitativen Analysemethoden Sie bislang kennen gelernt haben.*
- *Welche eignet sich in Ihrem Fall?*
- *Auf welcher chemischen Reaktion wird diese Analysemethode beruhen?*
- *Wie könnte ein entsprechender Versuchsaufbau aussehen?*
- *Ist Ihre Methode selektiv, das heißt werden Sie mit Hilfe der von Ihnen vorgeschlagenen Methode wirklich nur das erfassen, was Sie bestimmen möchten?*
- *Wenn ja, zeigen Sie Ihren Vorschlag den Assistenten und führen Sie die Analyse durch.*

Vorschlag für die Bestimmung der temporären Wasserhärte

Geräte:

3 Erlenmeyerkolben (300 ml), Vollpipette (100 ml), 50-ml-Bürette

Chemikalien:

Leitungswasser, 0,1 m Salzsäure, Methylrot

Durchführung:

Führen Sie die Analyse dreimal durch, um Ihr Ergebnis zu präzisieren.

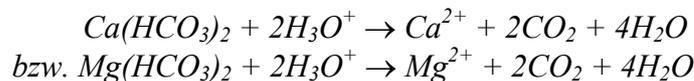
In einem 300-ml-Erlenmeyerkolben werden 100 ml Leitungswasser mit einigen Tropfen Methylrot-Lösung versetzt und mit 0,1 m Salzsäure bis zum Farbumschlag von gelb nach pink titriert.

Auswertung:

Die Härte des Wassers wird, wie bereits erwähnt, auf die Konzentration an Erdalkali-Ionen bezogen und in mmol/l oder Grad Deutscher Härte °dH angegeben. Dabei gilt:

$$\begin{aligned} 1 \text{ mmol CaO/l} &= 56 \text{ mg CaO/l} = 5,6 \text{ °dH} \\ \text{bzw. } 1 \text{ mmol MgO/l} &= 40,30 \text{ mg MgO/l} = 5,6 \text{ °dH} \\ &7,14 \text{ mg MgO/l} = 1,0 \text{ °dH} \end{aligned}$$

Nun kommt es bei der Titration zu folgenden Reaktionen:



Demnach entspricht die Stoffmenge an zugegebener Salzsäure der doppelten Stoffmenge an Calcium- und Magnesium-Ionen bzw. Calcium- und Magnesiumoxid.

Bei der Analyse einer 100-ml-Wasserprobe gilt demnach folgendes:

1 ml 0,1 m HCl entspricht 0,1 mmol H_3O^+ -Ionen. Diese titrieren 0,05 mmol Calcium- bzw. Magnesium-Ionen. Umgerechnet auf einen Liter ergibt dies eine Menge von 0,5 mmol Calcium- bzw. Magnesium-Ionen. Dies entspricht einer Wasserhärte von 2,8 °dH.

Demnach muss die zugegebene Menge an 0,1 m Salzsäure in ml nur mit dem Faktor 2,8 multipliziert werden.

Fragen und Aufgaben:

1. Welche temporäre Wasserhärte in °dH hat das von Ihnen untersuchte Wasser?
2. Wie hoch ist demnach die Konzentration (in mol/l) an HCO_3^- -Ionen?
3. Was lässt sich über die Konzentration an Ca^{2+} - und Mg^{2+} -Ionen sagen?

4.3.2 Bestimmung von Calcium und Carbonat in Eierschalen

Infomaterial



Eierschalen enthalten 98,4% Trockenmasse. Diese besteht zu 3,3% aus einer feinen faserförmigen organischen Matrix und zu 95,1% aus der dazwischenliegenden anorganischen Füllsubstanz, davon 98,43% CaCO_3 , 0,8% MgCO_3 und 0,73% $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Während der Eierschalenbildung wird der organische Anteil vor dem anorganischen angelagert.

Die Eierschale ist schichtförmig aufgebaut. Von innen nach außen kommt zunächst die Mamillenschicht, die die Verbindung zur Eierschalenmembran herstellt, dann die mittlere Pallisadenschicht und schließlich die Oberflächenkristallschicht, wobei der organische Anteil von innen nach außen ab- und die anorganische Kristalldichte zunimmt.

Die organische Matrix enthält vor allem Polypeptide, Saccharide, sulfatierte Oligosaccharide und Enzyme und ist insbesondere für die Bildung von Hydrogencarbonat aus Kohlenstoffdioxid und Wasser, die gleichzeitige Bindung von Calcium-Ionen und die Einstellung des für das Entstehen von Calcit-„Impfkristallen“ günstigen pH-Wertes von ca. 8 verantwortlich. Die Eierschale ist mit einer äußeren Cuticula-Schutzschicht umhüllt, die aus Proteinen, Polysacchariden und Lipiden zusammengesetzt ist und auch Pigmente (braune Eier) enthalten kann.

Problem: Wie viel Calcium bzw. Carbonat ist in Eierschalen enthalten?

Überlegen Sie sich, wie Sie am besten an dieses Problem herangehen können. Setzen Sie sich dazu mit Ihren Kommilitonen zusammen und schreiben Sie in Form eines *Brainstormings* Ihre Ideen auf. Machen Sie dies ohne jede Wertung. Wichtig ist, dass Sie zunächst alles, was Ihnen zu diesem Thema einfällt, festhalten. Eine Wertung und Gliederung kann anschließend erfolgen.

Versuchen Sie anschließend, Ihre Gedanken zu ordnen. Nützlich ist hierbei, ein *Flussdiagramm* zu erstellen, an dem Ihr Vorgehen deutlich wird.

Zeigen Sie Ihren Vorschlag für eine Versuchsdurchführung Ihrem Assistenten bzw. Ihrer Assistentin. Sie werden Ihnen eine Versuchsvorschrift geben, die bereits öfters erfolgreich durchgeführt wurde. Vergleichen Sie Ihren Vorschlag damit. Führen Sie danach die Analyse durch.

Sollten Sie selbst nicht zu einem Ergebnis kommen, können Ihnen die folgenden Fragen weiterhelfen. Versuchen Sie aber zunächst, es ohne die Fragen zu schaffen.

- Überlegen Sie, welche quantitativen Analysemethoden Sie bislang kennen gelernt haben.
- Welche eignet sich zur Bestimmung des Calcium- bzw. Carbonatgehalts?
- Auf welcher chemischen Reaktion beruht diese Analysemethode?
- Wie könnte ein entsprechender Versuchsaufbau aussehen?

- *Ist Ihre Methode selektiv, das heißt werden Sie mit Hilfe der von Ihnen vorgeschlagenen Methode wirklich nur den Gehalt an Calcium- bzw. Carbonat-Ionen ermitteln?*
- *Wenn ja, zeigen Sie Ihren Vorschlag den Assistenten und führen Sie die Analyse durch.*

Vorschlag für die Bestimmung des Calcium- und Carbonatgehalts in Eierschalen (wahlweise im Makro- und Halbmikromaßstab)

Diese (wie auch jede andere) Analyse können Sie auf zwei unterschiedliche Arten durchführen. Zum einen im Ihnen bereits bekannten *Makromaßstab* mit einer 50-ml-Bürette. Zum anderen ist es aber auch möglich, die zu analysierenden Mengen stark zu reduzieren und im *Halbmikromaßstab* zu arbeiten. Sie titrieren dann mit einer 1-ml-Tuberkulinspritze.

Diese Experimentiertechnik erweist sich besonders dann als praktikabel, wenn Sie später Ihre Schüler experimentieren lassen wollen und nicht so viele Büretten zur Verfügung haben. Zudem sparen Sie mit dieser Methode Chemikalien.

Um die Makro- mit der Halbmikrotechnik zu vergleichen und die Genauigkeit der Tuberkulinspritze zu untersuchen, sollten Sie bei der Analyse der Eierschalen beide Techniken anwenden. Der höhere Zeitaufwand ist unwesentlich.

Dabei sollten Sie darauf achten, dass in der Versuchsvorschrift bei Doppelangaben die kursivgedruckten für die Halbmikrotechnik gelten.

Geräte:

Reibschale mit Pistill, Spatel, Analysenwaage, Porzellantiegel, Tiegelzange, Tiegeldreieck, Dreifuß, Brenner, Feuerzeug, Becherglas (250 ml), Siedestab (Glasstab), Messkolben (250 ml), Glastrichter und dazu passendes Filterpapier, Erlenmeyerkolben (300 ml, 50 ml), Vollpipette (100 und 20 ml), Peleusball, Messzylinder (10 ml), Pasteurpipette mit Gummihütchen, zwei 1-ml-Tuberkulinspritzen mit 0,01-ml-Teilung und dünnen Kanülen, 50-ml-Bürette, kleiner Glastrichter, kleine Bechergläser

Chemikalien:

Eierschalen (direkt nach dem Öffnen des Eis die Schalenmembran abziehen, die Schale gut mit Wasser waschen und an der Luft trocknen), Salzsäure ($c = 1 \text{ mol/l}$), Natronlauge ($c = 0,1 \text{ mol/l}$), Phenolphthalein (0,1%ig)

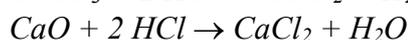
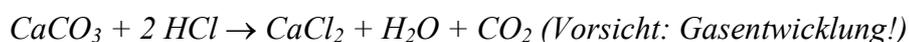
Durchführung:

Probenvorbereitung:

Ca. 3 g einer fein zerriebenen Eierschale werden in den Tiegel eingewogen (Menge genau angeben) und unter dem Abzug 15-20 Minuten geglüht. Dabei verbrennen bzw. veraschen die organischen Bestandteile der Eierschale, was an einer Dunkelfärbung zu erkennen ist. Außerdem zersetzt sich bereits etwas Calciumcarbonat (vgl. „Kalkbrennen“) gemäß:



Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Tiegelinhalt portionsweise in das Becherglas gegeben, in dem sich 100 ml Salzsäuremaßlösung ($c = 1 \text{ mol/l}$) und 30-40 ml Wasser befinden. Reste im Tiegel müssen mit Wasser quantitativ in das Becherglas gespült werden. Es kommt zu folgenden Reaktionen:

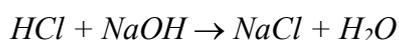


Es wird bis fast zum Sieden erhitzt, um die Reaktionen zu vervollständigen. Nach dem Abkühlen (kann unter fließendem Wasser beschleunigt werden) wird direkt in den 250-ml-Messkolben filtriert.

Die unlöslichen schwarzen Partikel werden gründlich mit Wasser gewaschen. (Das Waschwasser läuft in den Messkolben.) Abschließend wird der Messkolben bis zur Eichmarke mit Wasser aufgefüllt und umgeschüttelt.

Alkalimetrische Analyse:

Der im Messkolben befindlichen Probelösung werden mit der Vollpipette drei Aliquote von jeweils 20 ml (*bzw. mit der Tuberkulinspritze drei Aliquote von 1 ml*) entnommen und in die großen (*kleinen*) Erlenmeyerkolben gefüllt. Es werden jeweils 40-60 (*4-6*) ml Wasser und 5 (*1*) Tropfen Indikator-Lösung zugegeben. Dann wird unter ständigem Schwenken des Kolbens mit Natronlauge aus der Bürette (*Tuberkulinspritze*) titriert bis zum Farbumschlag von farblos nach rot.



Aus den drei titrierten Volumina wird der Mittelwert berechnet und daraus der Gehalt an Calcium bzw. Carbonat bestimmt (s. Auswertung). [23]

Auswertung:

Die Natronlauge zeigt die Salzsäuremenge an, die nicht mit der Eierschale reagiert hat. Dabei entspricht 1 ml 0,1 m Natronlauge 0,1 mmol HCl. Um die Salzsäuremenge zu bestimmen, die zum Lösen der Calciumsalze nötig war, muss die titrierte HCl-Stoffmenge von der eingesetzten Salzsäurestoffmenge abgezogen werden. (Der Anteil, der zum Lösen der Magnesiumsalze verbraucht wurde, wird aufgrund des geringen Magnesiumgehaltes vernachlässigt.) Nun zeigt 1 mmol Salzsäure 0,5 mmol Carbonat (30 mg) bzw. 0,5 mmol Calcium (20 mg) an.

Hinweis:

Das Glühen der Eierschalen ist nötig, da sonst ein vollständiges Auflösen der Mineralien nicht möglich ist. In diesem Fall werden die Partikel durch die organischen Moleküle „verklebt“.

Bei eigenen Messungen konnte der Calciumanteil einer Eierschale zu 37,9% (theoretisch 37,9%) und der Carbonatanteil zu 56,7% (theoretisch 57%) bestimmt werden.

Fragen und Aufgaben:

1. Wie groß ist die Stoffmenge (in Mol) an Calciumcarbonat?
2. Wie hoch ist der Anteil an Calcium und Carbonat in Massenprozent?
3. Wenn Sie die Eierschalen in Salzsäure geben, werden nicht nur die Calcium-, sondern auch Magnesiumsalze gelöst. Warum können Sie die Menge an Magnesiumsalzen vernachlässigen?
4. Vergleichen Sie das Ergebnis der Makrotechnik mit dem der Halbmikrotechnik.
5. Bei dieser Titration wurde zunächst eine bestimmte Menge an Salzsäure eingesetzt und dann die überschüssige Säure mit Natronlauge bestimmt. Welchen speziellen Namen hat diese indirekte Bestimmungsmethode?

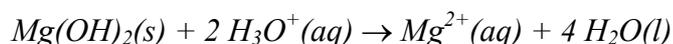
4.3.3 Säurebindekapazität von Antacida

Diese Analyse wird in Zweiergruppen durchgeführt.

Infomaterial

Im Inneren des Magens beträgt der pH-Wert üblicherweise 1,5. Ursache hierfür ist die Magensäure – eine wässrige Lösung verschiedener, vom Körper produzierter oder durch die Nahrung aufgenommener Stoffe, deren Wirkung insgesamt etwa der einer 0,03 molaren HCl-Lösung entspricht. Aufgabe dieser von Zellen in der Magenschleimhaut abgesonderten Flüssigkeit ist es, Enzyme bei der Verdauung der Nahrungsmittel zu unterstützen. Einige Nährstoffe können den Magen unter Umständen zu einer erhöhten Sekretion von Säure stimulieren. Dann kommt es zu Magenbeschwerden (und dem sogenannten „Sodbrennen“).

Die überschüssige Säure kann durch säurebindende Medikamente – die *Antacida* – kompensiert werden. Ein einfacher Wirkstoff ist Magnesiummilch, eine wässrige Suspension von Magnesiumhydroxid. Dieser Stoff stellt Hydroxid-Ionen zur Verfügung, die die Säure neutralisieren:



Analog wirken Aluminiumhydroxid (Al(OH)_3) und Aluminiumoxid (Al_2O_3), die ebenfalls häufig verwendet werden.

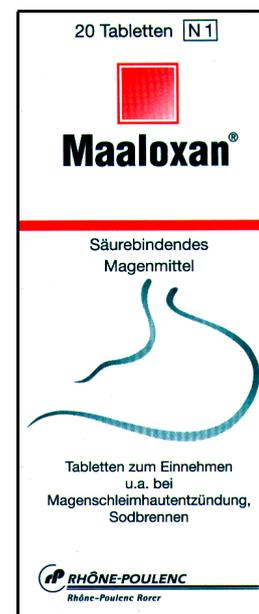
An Stelle von Hydroxiden werden häufig auch Carbonate verwendet, so z.B. in den im Handel erhältlichen „Rennies“:



Allerdings verursacht das freiwerdende Kohlendioxid ein unangenehmes Aufstoßen.

Einige in Apotheken rezeptfrei erhältliche Antacida

<i>Antacidum</i>	<i>Informationen auf dem Beipackzettel</i>	<i>Neutralisierbare HCl-Menge</i>
Maaloxan-Suspension	230 mg Al_2O_3 und 400 mg Mg(OH)_2	(13,5 + 13,7) mmol = 27,2 mmol
Maaloxan-Tablette	100 mg Al_2O_3 und 200 mg Mg(OH)_2	(5,7 + 6,5) mmol = 12,2 mmol
Tepilta-Suspension	582 mg Al(OH)_3 und 196 mg Mg(OH)_2	(22,4 + 6,7) mmol = 29,1 mmol
Gelofalk-Suspension	425 mg Al_2O_3 und 450 mg MgO	(25,0 + 22,3) mmol = 47,3 mmol
Riopan 400-Tabletten	400 mg $\text{Al}_5\text{Mg}_{10}(\text{OH})_{31}(\text{SO}_4)_2$	11,3 mmol



Problem: Wie viel Säure kann ein Antacidum binden?

Überlegen Sie sich, wie Sie am besten an dieses Problem herangehen können. Setzen Sie sich dazu mit Ihren Kommilitonen zusammen und schreiben Sie in Form eines *Brainstormings* Ihre Ideen auf. Machen Sie dies ohne jede Wertung. Wichtig ist, dass Sie zunächst alles, was Ihnen zu diesem Thema einfällt, festhalten. Eine Wertung und Gliederung kann anschließend erfolgen.

Versuchen Sie anschließend, Ihre Gedanken zu ordnen. Nützlich ist hierbei, ein *Flussdiagramm* zu erstellen, an dem Ihr Vorgehen deutlich wird.

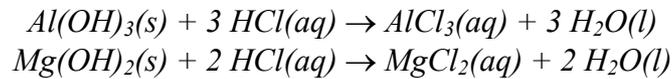
Zeigen Sie Ihren Vorschlag für eine Versuchsdurchführung Ihrem Assistenten bzw. Ihrer Assistentin. Sie werden Ihnen eine Versuchsvorschrift geben, die bereits öfters erfolgreich durchgeführt wurde. Vergleichen Sie Ihren Vorschlag damit. Führen Sie danach die Analyse durch.

Diese Analyse ist schon etwas komplizierter. Sie können daher gerne die folgenden Fragen als Anhaltspunkte zur Hand nehmen.

- *Natürlich werden Sie auch hier eine Säure-Base-Titration durchführen. Ist es sinnvoll, direkt zu titrieren, oder sollte vielleicht eine Rücktitration vorgenommen werden?*
- *Auf welchen chemischen Reaktionen beruht Ihr Vorgehen? Denken Sie daran, dass Sie in den meisten Fällen mehr als eine Substanz in den Antacida vorfinden.*
- *Wie könnte ein entsprechender Versuchsaufbau aussehen? Genügt es, einen Säure-Base-Indikator wie in den vorangegangenen Analysen einzusetzen, um den Endpunkt sichtbar zu machen, oder sollte der Titrationsverlauf insgesamt mit Hilfe eines pH-Meters beobachtet werden?*
- *Zeigen Sie Ihren Vorschlag den Assistenten und führen Sie die Analyse durch.*

Vorschlag für die Bestimmung der Säurekapazität von Antacida

Die Säurebindekapazität von Antacida kann bestimmt werden, indem eine Dosiereinheit des Medikaments in einer definierten Menge überschüssiger Salzsäure gelöst wird:



Anschließend wird die Lösung mit Natronlauge pH-metrisch (d.h. mit Aufnahme einer pH-Kurve) titriert. Dabei sind mehrere Titrationsstufen unterscheidbar. Zunächst wird die freie (überschüssige) Salzsäure neutralisiert. Im pH-Bereich 4 bis 6 wird dann - auch optisch erkennbar - Aluminiumhydroxid ausgefällt. (Sie kennen diese Fällungsreaktion von dem Experiment über das *amphotere Verhalten von Aluminium*.) Danach steigt der pH-Wert an, bis die Magnesiumhydroxid-Fällung im pH-Bereich 8 bis 10 beginnt (s. Abb. 4.8).

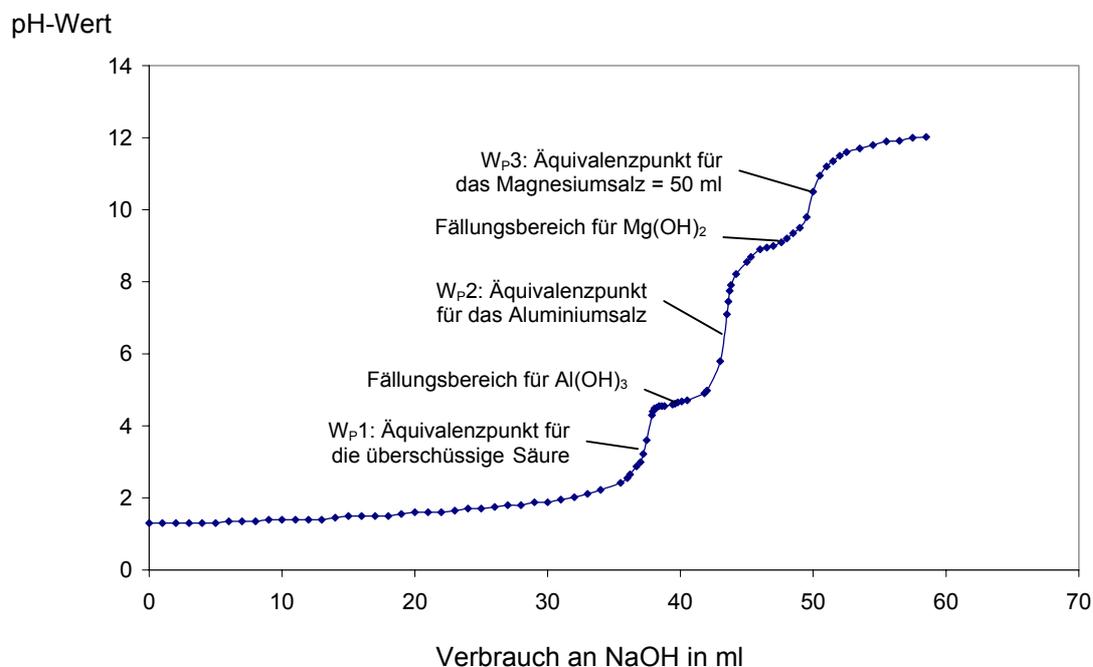


Abb. 4.8 pH-Kurve von Maaloxan.

Geräte:

Brenner, Dreifuß mit Keramiknetz, Mörser und Pistill, Becherglas (600 ml), 50-ml-Bürette, Vollpipette (50 ml), Peleusball, Magnetrührer und -stab, pH-Meter und Einstabmesskette

Chemikalien:

Antacida, Salzsäure (c = 1 mol/l), NaOH (c = 1 mol/l), dest. Wasser

Durchführung:

Eine Einheit Antacidum (1 Beutel oder 1 zermörserte Tablette) wird mit etwa 50 ml HCl ($c = 1 \text{ mol/l}$) versetzt. Es wird kurz aufgeköcht. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Lösung mit etwa 200 ml Wasser verdünnt. Der pH-Messstab wird eingetaucht. Dann wird mit NaOH-Maßlösung titriert, wobei die Reaktionsmischung magnetisch gerührt wird. Nach Zugabe von jeweils 1 ml NaOH wird der pH-Wert abgelesen und gegen die NaOH-Menge aufgetragen. Die Titration wird bei etwa $\text{pH}=12$ beendet. [24]

Hinweis:

Bei der Verwendung von Suspensionen sollte die Flüssigkeit nach dem Lösen mit HCl klar sein. Werden dagegen Tabletten analysiert, ist die Lösung durch verarbeitete Füllstoffe (Stärke, Cellulose etc.) getrübt.

Auswertung:

Aus den Wendepunkten (W_p) der Titrationskurve werden die Gesamtsäurebindekapazität des Antacidums ($50 \text{ ml} - V_{\text{NaOH am } W_{p1}}$), die nur von der Aluminiumkomponente gebundene Säuremenge ($V_{\text{NaOH am } W_{p2}} - V_{\text{NaOH am } W_{p1}}$) und die nur von der Magnesiumkomponente gebundene Säuremenge ($V_{\text{NaOH am } W_{p3}} - V_{\text{NaOH am } W_{p2}} = 50 \text{ ml} - V_{\text{NaOH am } W_{p2}}$) in mmol berechnet.

Bei einer Untersuchung einer Tablette *Maaloxan* wurde z.B. herausgefunden, dass die Gesamtsäurebindekapazität 12,2 mmol, die durch die Aluminiumkomponente gebundene Säuremenge 5,7 mmol und die durch die Magnesiumkomponente gebundene Säuremenge 6,5 mmol beträgt.

Stöchiometrische Berechnungen ergaben aus diesen Werten schließlich eine Menge an Al_2O_3 von 100 mg (Packungsangabe: 100 mg) sowie eine Menge an $\text{Mg}(\text{OH})_2$ von 190 mg (Packungsangabe: 200 mg).

Fragen und Aufgaben:

1. Geben Sie die Säuremenge an, die sowohl insgesamt als auch von den Einzelkomponenten gebunden werden kann.
2. Berechnen Sie daraus die Masse (in mg) der Einzelkomponenten.
3. Warum bleibt der pH-Wert während der Fällung der Hydroxide nahezu konstant?
4. Das durchschnittliche Volumen eines menschlichen Magens beträgt etwa 1 Liter. Angenommen, bei einer Magenverstimmung entspräche die Konzentration überschüssiger Säure einer Lösung von 0,5% HCl (0,5% Massenanteil). Bestimmen Sie die Masse an Magnesiumhydroxid, die notwendig ist, um den pH-Wert des Magens auf 2 anzuheben. (Gehen Sie davon aus, dass die Dichte der Magenflüssigkeit 1 g/ml beträgt.)