

Chemisches Grundpraktikum für Restauratoren

Kurspraktikum (6. Fassung)

Archäometrielabor des Studienganges Restaurierung an der
Fachhochschule Hildesheim/Holzminde/Göttingen

I. Einfache Reagenzglasversuche mit Säuren und Basen

Versuch 1. Herstellen von 250 ml 1 M HCl-Lösung (1molare Salzsäure) durch Verdünnung der entspr. Menge an konz. (37 Ma.%) HCl-Lösung

Geräte+: 1 Bürette mit konz. HCl (Vorsicht!), befindet sich unter dem Abzug!
Material 1 Maßkolben 250 ml
1 Spritzflasche mit dest. Wasser
1 Glasschreiber (Beschriftung ist mit Spiritus wieder leicht zu entfernen)
1 Fließpapierrolle



Berechnung der entsprechenden Menge (Volumen $V_{\text{HCl,konz.}}$ in ml) über die Dichte $\rho_{\text{HCl,konz.}}$ = (z.B. Tabellenbuch oder Etikett der Originalflasche). Rechenweg zeigen!

Versuch 2. Zubereiten von 250 ml 1molarer Natronlauge (1 M NaOH-Lösung) durch Einwägen der entspr. Mengen an festem Ätznatron (Natriumhydroxid), Auflösen und Auffüllen im 250ml-Maßkolben

Geräte+: festes Natriumhydroxid (Vorsicht!, stark ätzend, Hautkontakt vermeiden)
Material 1 Waage
1 Spatel (Plastiklöffel, Eierlöffel, o.ä.)
1 Glasstab
1 100ml-Becherglas
1 Glastrichter (passend für Maßkolbenöffnung)
1 Maßkolben 250 ml
1 Spritzflasche mit dest. Wasser
1 Glasschreiber (Beschriftung ist mit Spiritus wieder leicht zu entfernen)
1 Fließpapierrolle



Berechnung der entsprechenden Menge an festem Natriumhydroxid:

Versuch 3. Herstellen einer Verdünnungsreihe, Zubereiten verschiedener HCl-Konzentrationen, ausgehend von der 1 M HCl (Stammlösung)

Anwenden der Formel: $v \cdot c = \text{const.}$ (Verdünnungsreihe)



Mit Hilfe eines 50ml-Maßkolbens werden nacheinander folgende Konzentrationen hergestellt:

a) 0.3 M b) 0.2 M c) 0.1 M d) 0.03 M e) 0.02 M f) 0.01 M.

Die jeweilige Lösung wird in einem 50ml-Becherglas für den nächsten Versuch aufbewahrt.

Geräte+: 1 5ml Pipette
Material 1 Pipettierball (Peleus-Ball)
1 50ml-Maßkolben
6 50ml-Bechergläser
1 Spritzflasche mit dest. Wasser
1 Glasschreiber (Beschriftung ist mit Spiritus wieder leicht zu entfernen)
1 Fließpapierrolle

Achtung:

In den folgenden beiden Versuchen Nr. 4 und Nr. 6 sollen Sie mit dem "Tropfer" möglichst genau das "zugetropfte" Volumen bestimmen.

Verwenden Sie deshalb beim "Zutropfen" in beiden Versuchen (4. und 6.) den gleichen Tropfer!

Das Tropfenvolumen hängt von der Oberflächenspannung σ (sprich: sigma; griechischer Buchstabe) der austropfenden Flüssigkeit ab (vergl. auch nächste Seite).

Bestimmung des mittleren Tropfenvolumens von destilliertem Wasser

Bestimmung des mittleren Tropfenvolumens der in Versuch 2. hergestellten 1M Natronlauge

Nach der Bestimmung des mittleren Tropfenvolumens der 1 M Natronlauge den Tropfer gut mit dest. Wasser spülen (mindestens 10mal).

Abschließend wird jetzt das mittlere Tropfenvolumen der 1M Salzsäure (Versuch 1.) bestimmt.

Bestimmung des mittleren Tropfenvolumens der in Versuch 1. hergestellten 1M Salzsäure

Die Oberflächenspannung σ ist eine *spezifische Arbeit*. Es ist die Arbeit dW_{surface} , die aufgewendet werden muß, um die Oberfläche A (die Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Gas (Luft)) um den Betrag von dA zu vergrößern.

$$\sigma = \frac{dW_{\text{surface}}}{dA}$$

Diese Arbeit W_{surface} wird gegen die Kohäsionskräfte der Flüssigkeitsmoleküle an der Flüssigkeitsoberfläche geleistet.

Mit allgemein $dW = F \cdot ds$ (Kraft F entlang des Weges ds), dem Gewicht $G = m \cdot g$ des Tropfens (m : Masse, g : Erdbeschleunigung) und einer kreisförmigen Kapillaröffnung vom Umfang $2\pi r$ (r : Radius der Kapillare) folgt für die differentielle Oberflächen-zunahme $dA = 2\pi r \cdot ds$, somit:

$$\sigma = \frac{F \cdot ds}{2\pi r \cdot ds}$$

und schließlich:

$$\sigma = \frac{mg}{2\pi r}$$

- Aufgabe A: Welchen Durchmesser d (in mm) hat dann die Öffnung Ihres Tropfers ?
($\sigma_{\text{Wasser}} = 0.072 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, $\rho_{\text{Wasser}} = 1.0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ und $g = 9.81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$)

- Aufgabe B: Wie groß ist dann die Oberflächenspannung σ_{Lauge} der von Ihnen hergestellten 1 molaren Natronlauge (nehmen Sie für die Dichte ρ der Lauge den Wert $1.0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ an!).

- Versuch 4.** Legen Sie in 6 Reagenzgläsern jeweils 3 ml der in Versuch 3. bereiteten HCl-Lösungen vor (beschriften um nicht zu verwechseln!).
- Arbeiten Sie den in Tabelle 1. gegebenen Versuchsplan ab.**
- Es wird für jeden Farbindikator die Farbe vor und nach Zugabe von 1 molarer Natronlauge (1 M NaOH, Versuch 2.) eingetragen und die Anzahl der dazu notwendigen Tropfen Lauge protokolliert.

Denken Sie daran: Beim "Zutropfen" in beiden Versuchen (4. und 6.) den gleichen Tropfer verwenden!

Arbeitsschritte:

1. **Vorlegen** der verschiedenen HCl-Lösungen mit Hilfe eines kleinen 10ml-Meßzylinders in den Reagenzgläsern Nr. 1-6
2. Zusatz von jeweils 3 Tropfen der entsprechenden Farbindikatorlösung.
Farbe eintragen !
3. Tropfenweise Zugabe der 1 M Natronlauge
Tropfen bis zum Farbumschlag zählen !
Tropfenzahl und jetzt zu beobachtende Farbe eintragen !
4. Schritte 1.-3. mit einem weiteren Farbindikator wiederholen.

Geräte+: HCl-Lösungen in 50ml-Bechergläsern (von Versuch 3.)
Material 1 M NaOH-Lösung (in Versuch 2. hergestellt)
Indikatorlösungen: A) Thymolblau
(in Pipettenflaschen) B) Methylorange
C) Methylrot
D) Lackmus
E) Phenolphthalein
1 Reagenzglasgestell mit 6 Reagenzgläsern
1 10ml-Meßzylinder
1 Tropfer
1 Spritzflasche mit dest. Wasser
1 Glasschreiber (Beschriftung ist mit Spiritus wieder leicht zu entfernen)
1 Fließpapierrolle

- Was ist ein Farbindikator und wozu dient er ?

Überprüfen Sie anhand des von Ihnen ermittelten Tropfenvolumens der 1M NaOH und der Tropfenanzahl NaOH, die für die Neutralisation der HCl in Reagenzglas Nr. 1 notwendig war, die Konzentration der verwendeten Natronlauge.

(Annahme: Es wurde eine exakt 1M HCl für die Konzentrationsreihe a bis e verwendet.)

Tabelle 1. Zu Versuch 4.: Einsatz verschiedener Farbindikatoren zur Indikation des Verlaufs einfacher Säure-Base-Reaktionen (Neutralisationsreaktion, die Lauge NaOH neutralisiert die Säure HCl, $\text{OH}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}$)

Reagenzglas Nr.	1 0.3 M HCl	2 0.2 M HCl	3 0.1 M HCl	4 0.03 M HCl	5 0.02 M HCl	6 0.01 M HCl
Zusatz von:						
3 Tropfen Thymolblau, ohne Lauge						
Thymolblau + x Tropfen 1 M Natronlauge						
3 Tropfen Methylorange, ohne Lauge						
Methylorange + x Tropfen 1 M Natronlauge						
3 Tropfen Methylrot, ohne Lauge						
Methylrot + x Tropfen 1 M Natronlauge						
3 Tropfen Lackmus, ohne Lauge						
Lackmus + x Tropfen 1 M Natronlauge						
3 Tropfen Phenolphthalein, ohne Lauge						
Phenolphthalein + x Tropfen 1 M Natronlauge						

Versuch 5. Herstellen einer Verdünnungsreihe, Bereitstellen von Natronlaugen unterschiedlicher NaOH-Konzentration, ausgehend von der 1 M NaOH (Stammlösung aus Versuch 2.), Anwenden der Formel: $v \cdot c = \text{const.}$ Mit Hilfe eines 50ml-Maßkolbens werden nacheinander folgende Konzentrationen c_{NaOH} hergestellt:

a) 0.3 M b) 0.2 M c) 0.1 M d) 0.03 M e) 0.02 M f) 0.01 M.

Die entsprechenden Natronlaugelösungen werden jeweils in einem 50ml-Becherglas für den folgenden Versuch 6. aufbewahrt !

Geräte+: 1 5ml Pipette
Material 1 Pipettierball (Peleus-Ball)
 1 50ml-Maßkolben
 6 50ml-Bechergläser
 1 Spritzflasche mit dest. Wasser
 1 Glasschreiber (Beschriftung ist mit Spiritus wieder leicht zu entfernen)
 1 Fließpapierrolle

Versuch 6. Legen Sie abermals in 6 Reagenzgläsern jeweils 3 ml der in Versuch 5. hergestellten Natronlauge-lösungen vor (Nummerieren Sie die Reagenzgläser, z.B. Nr.1, Nr.2, etc., um spätere Verwechslungen zu vermeiden!).

Sie wissen: Beim "Zutropfen" in beiden Versuchen (4. und 6.) den gleichen Tropfer verwenden!

Und gut "Zwischenspülen" !

Arbeiten Sie dann den in Tabelle 2. gegebenen Versuchsplan ab.

Im Protokoll (Tabelle 2.) wird für jeden Farbindikator die Farbe vor und nach Zugabe von 1 molarer HCl eingetragen und die Anzahl der dazu notwendig zugesetzten Tropfen Säure vermerkt.

Geräte+: Natronlauge-lösungen in 50ml-Bechergläsern (von Versuch 5.)

Material Indikatorlösungen: A) Thymolblau
(in Pipettenflaschen) B) Methylorange
C) Methylrot
D) Lackmus
E) Phenolphthalein

1 Reagenzglasgestell
6 Reagenzgläser
1 10ml-Meßzylinder
1 Tropfer
1 Spritzflasche mit dest. Wasser
1 Glasschreiber (Beschriftung ist mit Spiritus wieder leicht zu entfernen)
1 Fließpapierrolle

Arbeitsschritte:

1. **Vorlegen** der verschiedenen NaOH-Lösungen mit Hilfe eines kleinen 10ml-Meßzylinders in den Reagenzgläsern Nr. 1-6
 2. Zusatz von jeweils 3 Tropfen der entsprechenden Farbindikatorlösung.
Farbe eintragen !
 3. Tropfenweise Zugabe der 1M Salzsäure.
Tropfen bis zum Farbumschlag zählen ! Tropfenzahl und jetzt zu beobachtende Farbe eintragen !
 4. **Schritte 1.-3.** mit einem weiteren Farbindikator **wiederholen**.
- Warum ist das bestimmte Tropfenvolumen der Natronlauge und der Salzsäure trotz gleichen Tropfers unterschiedlich?

Überprüfen Sie **nochmals** anhand der über alle fünf Messungen gemittelten Tropfenzahl an 1 molarer HCl, die zur Neutralisation der in Reagenzglas Nr. 1 vorgelegten Menge an Natronlauge nötig war, die Konzentration der verwendeten NaOH-Stammlösung aus Versuch 2.

Vergleichen Sie den jetzt errechneten Wert mit dem auf Seite 7 berechneten Wert.

(Hinweis: Es soll **wieder** angenommen werden, daß die verwendete HCl-Stammlösung aus Versuch 1. **exakt** 1 molar ist. Bilden Sie den Mittelwert aus der Tropfenzahl HCl-Lösung für alle 5 Versuche (Indikatoren) in Reagenzglas Nr. 1 und bedenken Sie die Art der Verdünnung der NaOH-Stammlösung (in Versuch 2. hergestellt), die dann zu der gewünschten Konzentration von 0.3 molarer NaOH im Reagenzglas Nr. 1 führen sollte).

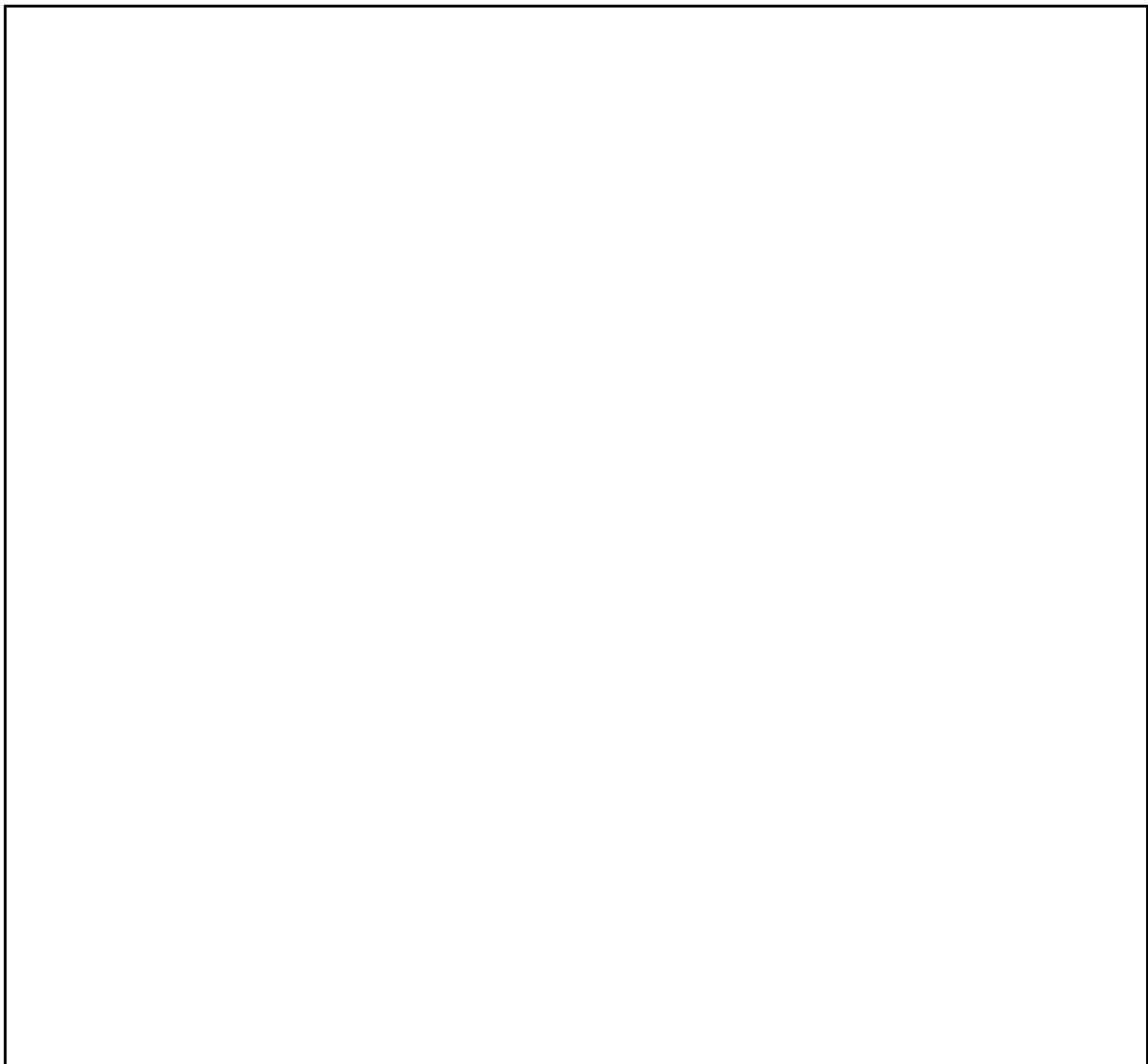


Tabelle 2. Zu Versuch 6.: Demonstration verschiedener Farbumschläge von pH-Indikatoren anhand der einfachen Neutralisation von Natronlauge und Salzsäure: $\text{NaOH} + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$.

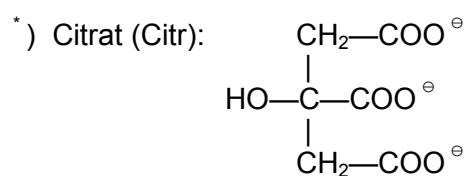
Reagenzglas Nr.	1 0.3 M NaOH	2 0.2 M NaOH	3 0.1 M NaOH	4 0.03 M NaOH	5 0.02 M NaOH	6 0.01 M NaOH
Zusatz von:						
3 Tropfen Thymolblau, ohne Säure						
Thymolblau + x Tropfen 1 M Salzsäure						
3 Tropfen Methylorange, ohne Säure						
Methylorange + x Tropfen 1 M Salzsäure						
3 Tropfen Methylrot, ohne Säure						
Methylrot + x Tropfen 1 M Salzsäure						
3 Tropfen Lackmus, ohne Säure						
Lackmus + x Tropfen 1 M Salzsäure						
3 Tropfen Phenolphthalein, ohne Säure						
Phenolphthalein + x Tropfen 1 M Salzsäure						

Die nachfolgende Tabelle (Tab. 3.) enthält einige Salze, mit deren wässrigen Lösungen wir im folgenden etwas experimentieren wollen. Es sind Salze schwacher Säuren bzw. Basen (Stichwort: Säure-Base-Modell, korrespondierendes Säure-Base-Paar).

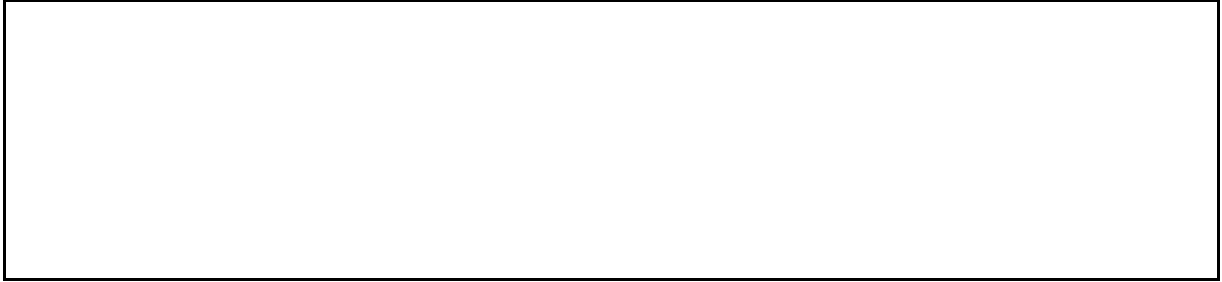
- Ergänzen Sie in Tabelle 3. die fehlenden Eintragungen.

Tabelle 3. Wichtige anorganische Salze, die in der Restaurierung Anwendung finden.

Salz (Trivialname)	chem. Formel	korrespondierendes Säure-Base-Paar
<i>Alaun</i>		$ \begin{array}{lcl} \text{Al}^{3\oplus} & + & 4\text{H}_2\text{O} & \rightarrow & [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4]^{3\oplus} \\ [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4]^{3\oplus} & + & \text{H}_2\text{O} & \rightleftharpoons & [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3\text{OH}]^{2\oplus} & + & \text{H}_3\text{O}^{\oplus} \\ [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3\text{OH}]^{2\oplus} & + & \text{H}_2\text{O} & \rightleftharpoons & [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2]^{\oplus} & + & \text{H}_3\text{O}^{\oplus} \\ [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2]^{\oplus} & + & \text{H}_2\text{O} & \rightleftharpoons & [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_3] & + & \text{H}_3\text{O}^{\oplus} \\ [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_3] & + & \text{H}_2\text{O} & \rightleftharpoons & [\text{Al}(\text{OH})_4]^{\ominus} & + & \text{H}_3\text{O}^{\oplus} \end{array} $
<i>Natriumacetat</i>		
<i>primäres Natriumphosphat</i>		
<i>Sekundäres Natriumphosphat</i>	Na_2HPO_4	
<i>Tertiäres Natriumphosphat</i>		
<i>tertiäres Natriumcitrat</i>	$\text{Na}_3(\text{Citr})^*$	
<i>Salmiak</i>		
<i>Soda</i>		



- Was ist eigentlich der pH -Wert ?



Wie funktioniert eine Glaselektrode ?
Skizzieren Sie hierzu die "Glasmembrankugel" und erklären Sie daran !
Große, übersichtliche Skizze !!!



Versuch 7.

Für die in Tab. 4. aufgeführten 8 Salze stellen Sie in 50ml-Bechergläsern jeweils eine 5 Ma.-%ige wässrige Salzlösung her. Messen Sie für jede Lösung den *pH*-Wert mit Hilfe einer **Glaselektrode**. Überprüfen Sie das Ergebnis anschließend mit einem Indikatorpapier. Abschließend wird ein Teil der Lösung (etwa 3 ml) in ein sauberes (mit dest. Wasser gespültes) Reagenzglas gegeben und mit einem geeigneten Farbindikator untersucht. Die Ergebnisse werden in Tabelle 4. eingetragen und abschließend diskutiert.

Hinweis: Zur Diskussion sollten Sie die in Tabelle B. (siehe Anhang) aufgeführten pK_a -Werte benutzen (Gleichgewichtskonstanten der jeweiligen Säure-Base-Reaktion mit Wasser).

Geräte+: 50ml-Bechergläser, Glasstab, Spritzflasche, Reagenzgläser
Material pH-Meter mit Glaselektrode, pH-Papier, Farbindikatoren
Lösungen und Farbindikator

Tabelle 4. pH-Werte einiger wässriger Salzlösungen (Versuch 7.)

5 Ma.-%ige Lösung aus:	pH-Wert, geschätzt Indikatorpapier	Farbindikator, Farbumschlag	pH-Wert mit der Glaselektrode
Alaun			
Borax			
prim. Natriumphosphat			
sek. Natriumphosphat			
tert. Natriumphosphat			
Natriumacetat			
Soda			
tert. Natriumcitrat			

- Diskutieren Sie Ihre Ergebnisse in Tab. 4. anhand der Säure-Base-Gleichgewichte (Reaktionsgleichungen formulieren) für:

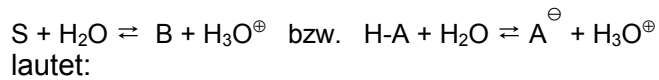
a) Natriumacetat:

b) Alaun:

c) sekundäres Natriumphosphat:

II. Einfache Säure-Base-Reaktionen (Titrationsversuche)

Der größte Teil der bekannten Säuren und Basen protolytiert mit Wasser unvollständig, gehört also zu den schwachen Elektrolyten. Das Massenwirkungsgesetz (MWG) für das Protolysegleichgewicht einer schwachen Säure¹ S bzw. H-A



$$\frac{[B] [H_3O^{\oplus}]}{[S] [H_2O]} = K$$

S bzw. H-A steht für die Säure (Protonendonator) und B bzw. A⁻ symbolisiert die zur Säure korrespondierende Base (Protonenakzeptor).

Wird in verdünnten wässrigen Lösungen die Wasserkonzentration als konstant angesehen und in die Gleichgewichtskonstante *K* einbezogen, ergibt sich

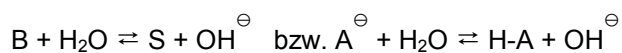
$$\frac{[B] [H_3O^{\oplus}]}{[S]} = K \cdot [H_2O] = K_a \quad (1)$$

wobei *K_a* als Dissoziationskonstante der Säure oder einfach als *Säurekonstante* bezeichnet wird. Der *pK_a*-Wert einer Säure ist der negative dekadische Logarithmus dieser Konstanten *K_a*:

$$pK_a = -\log_{10} K_a .$$

Die Stärke von Säuren gegenüber der Base Wasser kann somit durch ihre unterschiedlichen Säurekonstanten ausgedrückt werden (vergl. hierzu Tab. B., Anhang).

Aus der Anwendung des MWG auf das Protolysegleichgewicht schwacher Basen



folgt in analoger Weise die Basenkonstante *K_b* bzw. der dazugehörige *pK_b*-Wert.

- Formulieren Sie Formeln zur Berechnung der Basenkonstante *K_b* und dem entsprechenden *pK_b*-Wert!

$$K_b = \quad (2)$$

$$pK_b = \quad (2a)$$

¹

Im Falle einer starken Säure entspricht die Hydroniumionenkonzentration der ursprünglichen Gesamtkonzentration der Säure, d.h., undissoziierte Säuremoleküle sind praktisch nicht vorhanden. Somit kann nicht von einem Protolysegleichgewicht gesprochen werden, und die Anwendung des MWG ist nicht sinnvoll.

Auch die Autoprotolyse des Wassers

$\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^{\oplus} + \text{OH}^{\ominus}$ kann durch das MWG beschrieben werden:

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^{\oplus}] [\text{OH}^{\ominus}]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} = K$$

Unter Berücksichtigung von $[\text{H}_2\text{O}] = \text{konstant}$, ergibt sich das Ionenprodukt des Wassers K_w zu

$$[\text{H}_3\text{O}^{\oplus}] \cdot [\text{OH}^{\ominus}] = K_w \text{ bzw. } [\text{H}^{\oplus}] \cdot [\text{OH}^{\ominus}] = K_w \quad (3)$$

Die Beziehung (3) ist in jeder wäßrigen Lösung erfüllt, auch wenn sich darin weitere Protolysesysteme befinden. Das Ionenprodukt des Wassers ist eine von der Temperatur stark abhängige Konstante, wie Tabelle 5. zu entnehmen ist.

Tabelle 5. Temperaturabhängigkeit des Ionenproduktes des Wassers

Temperatur in °C	K_w in $\text{mol}^2 \text{l}^{-2}$
0	$0,13 \cdot 10^{-14}$
25	$1,00 \cdot 10^{-14}$
50	$5,6 \cdot 10^{-14}$
100	$74,0 \cdot 10^{-14}$

- Berechnen Sie **a)** die molare Konzentration $c(\text{H}_3\text{O}^{\oplus})$ und **b)** die molare Konzentration $c(\text{H}_2\text{O})$ in einem Liter reinen Wassers ($\rho = 1 \text{ kg} \cdot \text{l}^{-1}$).

Bei korrespondierenden Säure-Base-Paaren ist das Produkt aus Säurekonstante K_a und Basenkonstante K_b gleich dem Ionenprodukt des Wassers. In logarithmischer Schreibweise erhält man für 25 °C die Beziehung

$$pK_a + pK_b = -\lg K_w = 14 . \quad (4)$$

Je kleiner der pK_a ist, desto stärker ist die Säure und desto schwächer ist die korrespondierende Base, d.h., zu einem kleinen pK_a -Wert gehört ein großer pK_b -Wert.

Achtung:

Die Versuche 8, 9 und 11 stehen für die Diskussion in unmittelbarem Zusammenhang. Sorgen Sie deshalb dafür, daß in allen drei Versuchen identische Stammlösungen (1 M NaOH, 1 M HCl und 1 M CH₃COOH) verwendet werden !

Versuch 8.

Geräte+: 1 M NaOH-, 1M HCl- und 1 M Essigsäurelösung (Stammlösungen)
Material Indikatorlösung: Thymolblau

- 1 10ml-Pipette
- 3 100ml-Maßkolben
- 1 100ml-Weithalslerlenmeyerkolben
- 1 50ml-Bürette mit Stativ und Klemme
- 1 kleiner Glastrichter
- 1 Spritzflasche mit dest. Wasser
- 1 Fließpapierrolle

Stellen Sie sich zunächst aus den Stammlösungen je 100ml 0.1 molare Natronlauge, Salzsäure und Essigsäure her.

Pipettieren Sie dann in einen Weithalslerlenmeyerkolben 10 ml 0.1 M Salzsäure. Geben Sie anschließend 20ml dest. Wasser hinzu. Der Chemiker sagt kurz: *"Es wurden 10ml 0.1 molare Salzsäure zur Titration vorgelegt"*.

- Begehen Sie mit dem Zufügen von 20ml dest. Wassers nicht einen Verdünnungsfehler bei der nun folgenden Titration gegen 0.1 molare Natronlauge ?

Versetzen Sie die *vorgelegte* Säure nun mit drei Tropfen Indikatorlösung **Thymolblau**.

- Welche Farbe hat ihre vorgelegte Säure jetzt und warum ?

Titrieren Sie die Lösung mit der 0.1 M Natronlauge aus der Bürette bis zum deutlichen Farbumschlag (von apricot nach gelb). Die Natronlauge wird aus einer Bürette durch Öffnen des Hahnes langsam zur vorgelegten Säure im Erlenmeyerkolben unter ständigem Schwenken desselben zugegeben.

- Notieren Sie den Verbrauch in *ml* an Lauge !

Fahren Sie in der Titration fort, bis der gelbe Farbton der vorgelegten Lösung in ein reines Blau umschlägt.

- Notieren Sie erneut den Verbrauch in *ml* an Lauge !

Wiederholen Sie den Versuch, jetzt jedoch unter Vorlage von 10*ml* 0.1 M Essigsäure. Verfahren Sie wie bereits oben beschrieben.

Stellen Sie den Verbrauch an 0.1 molarer Natronlauge für die Titration beider Säuren in Tabelle 6. zusammen.

Tabelle 6. Verbrauch in [*ml*] an 0.1 molarer Natronlauge für die Neutralisation von jeweils 10*ml* 0.1 M Salzsäure bzw. Essigsäure (Indikator: Thymolblau)

vorgelegte Säure	Verbrauch in [<i>ml</i>] 1. Farbumschlag	Verbrauch in [<i>ml</i>] 2. Farbumschlag
Salzsäure		
Essigsäure		

- Welche Menge an 1 M NaOH-Lösung ist rechnerisch zur Neutralisation der vorgelegten 10*ml* 0.1 molaren Salzsäure bzw. Essigsäure notwendig (mit kurzer Rechnung begründen) ?

Versuch 9.

Geräte+:	wie in Versuch 8.
Material	zusätzlich pH-Meter mit Glaselektrode

Wiederholen Sie Versuch 8. (Titration von Essigsäure und Salzsäure mit Natronlauge). Setzen Sie dabei neben der Glaselektrode auch je 3 Tropfen Thymolblaulösung zu !

Messen Sie jetzt während der Zugabe von Lauge ständig den *pH*-Wert der Lösung mit Hilfe einer Glaselektrode und beobachten Sie die Farbe der Lösung.

Tragen Sie Ihre Beobachtungen in eine Meßwertetabelle ein.

Die Zugabe der Lauge erfolgt portionsweise. Anfangs in Schritten von 1 *ml*, in der Nähe des Umschlagpunktes (vergl. Farbumschlag in Versuch 8.) in Schritten von 0.2 *ml*.

- Zeichnen Sie auf Millimeterpapier den Verlauf der Titration als Kurve (x-Achse: Verbrauch Natronlauge in *ml*; y-Achse: pH-Wert).
- Kennzeichnen Sie im gezeichneten Kurvenverlauf die Bereiche der beobachteten Farbumschläge des Thymolblaus und vergleichen Sie mit den in Tab. A (Anhang) gegebenen Werten.
- Woran können Sie im Kurvenverlauf erkennen, daß die Neutralisation der vorgelegten Säure abgeschlossen ist (kurze Erklärung) ?

--

- Kennzeichnen Sie den **Punkt** der vollständigen Neutralisation und vergleichen Sie den Verbrauch an Natronlauge mit den in Versuch 8. bestimmten Werten.

III. Einfache Puffersysteme - drei abschließende Versuche

Puffer sind Gemische aus einer schwachen Säure S bzw. H-A und ihrer korrespondierenden Base B bzw. A[⊖]. Die Mischungsverhältnissen von S und B werden üblicherweise so gewählt, daß der pH-Bereich des Puffersystems um den pK_a-Wert der schwachen Säure liegt (pH = pK_a ± 1). Solche Lösungen besitzen die Eigenschaft, bei Zusatz von H₃O[⊖]- oder OH[⊖]-Ionen oder auch bei Verdünnung ihren pH-Wert praktisch (weitgehend) konstant zu halten. Bekannte Beispiele zeigt Tabelle 7.

Tabelle 7. Bekannte Puffersysteme (c(S):c(B) = 1:1)

Puffersystem	H-A ⇌ A [⊖] + H [⊕]	pH _{Puffer}
Essigsäure-Acetat-Puffer	CH ₃ COOH ⇌ CH ₃ COO [⊖] + H [⊕]	4,75
Phosphatpuffer	H ₂ PO ₄ [⊖] ⇌ HPO ₄ ^{2⊖} + H [⊕]	6,8
Ammoniumchlorid-Ammoniak-Puffer	NH ₄ [⊕] ⇌ NH ₃ + H [⊕]	9,25

- Formen Sie Gleichung (1) auf Seite 17 so um, daß Sie eine direkte Beziehung für den pH-Wert erhalten !

$$\text{pH}_{\text{Puffer}} = \quad \quad \quad (5)$$

Die von Ihnen aufgestellte Gleichung (5) ist auch als HENDERSON-HASSELBALCHSche Gleichung bekannt, nach der bekanntlich die pH-Werte von Mischungen aus schwachen Säuren (z.B. CH₃COOH oder NH₄[⊕]) und ihren korrespondierenden Basen (z.B. CH₃COO[⊖] oder NH₃) in guter Näherung berechnet werden können.

- Überprüfen Sie mit Hilfe der Beziehung (5) die in Tab. 9. angegebenen pH-Werte der 1:1-Puffer (für die pK_a-Werte vergl. Tab. B, Anhang).
Warum weicht der für den Phosphatpuffer mit Gl.(5) berechnete pH-Wert vom tabellierten Wert ab ?

Versuch 10.

Geräte+: konz. Essigsäure, festes Natriumacetat
Material Indikatorlösung: Thymolblau (in Pipettenflasche)

1 Tropfer
1 Reagenzglas im Gestell
1 Spatel
1 Spritzflasche mit dest. Wasser
1 Fließpapierrolle

Geben Sie zu 2 ml konz. Essigsäure 3 Tropfen Thymolblaulösung.

- Warum färbt sich die Lösung rot ?

Setzen Sie nun ein bis zwei Spatelspitzen Natriumacetat zu.

- Ändert sich die Indikatorfarbe und warum ?

Versuch 11.

Geräte+: 1 M Natronlauge, 1 M Essigsäure

Material

1 5ml-Pipette

1 10ml-Pipette

1 50ml-Maßkolben

1 Spritzflasche mit dest. Wasser

1 Fließpapierrolle

Pipettieren Sie 5 ml 1 M NaOH und 10 ml 1 M CH₃COOH in den 50ml-Maßkolben und füllen Sie anschließend mit dest. Wasser auf 50 ml (Eichstrich) auf.

- Berechnen Sie den pH-Wert der von Ihnen hergestellten Lösung mit Hilfe der von Ihnen aus Gl. (1) abgeleiteten Beziehung (5).

- Überprüfen Sie Ihren berechneten Wert anhand einer pH-Messung mit der Glaselektrode !
Vergleichen Sie den von Ihnen bestimmten Wert mit dem berechneten !

Versuch 12. Geräte+: in Versuch 11. hergestellte Lösung
Material 1 M Natronlauge, 1 M Salzsäure
Indikatorlösung: Methylrot (in Pipettenflasche)

1 Tropfer
4 Reagenzgläser im Gestell
1 10ml-Pipette
1 Spritzflasche mit bidest. Wasser
1 Fließpapierrolle

Füllen Sie zwei Reagenzgläser mit je 10 ml bidest. Wasser (Gläser Nr. 1 und Nr. 3) und zwei weitere mit jeweils 10 ml der in Versuch 11. hergestellten Lösung (Gläser Nr. 2 und Nr. 4). Setzen Sie nun jeder der vier vorgelegten Flüssigkeiten zwei Tropfen Methylrot **und** zwei Tropfen Methylorange zu.

- Welche Farbigkeit der Lösungen beobachten Sie ? Geben Sie eine kurze Erklärung (vergl. hierzu auch Versuch 11.) !

Fügen Sie jetzt zu den Lösungen in Glas Nr. 1 und Glas Nr. 2 tropfenweise 1 M HCl-Lösung hinzu. Zählen Sie die Anzahl der Tropfen bis zum Farbumschlag und tragen Sie diese in Tabelle 8. ein.

Tabelle 8. Demonstration der Pufferwirkung eines Natriumacetat/Essigsäure-Puffers saure Störung ("Abstumpfen" von Hydroniumionen $\text{H}_3\text{O}^{\oplus}$)

Nr.	Reagenzglas	Zusatz von 1 M Salzsäure (Farbwechsel, Tropfenzahl)
1	10ml Wasser	
2	10 ml Pufferlösung	

Verfahren Sie mit den Lösungen in Glas Nr. 3 und Nr. 4 wie eben beschrieben, **aber** hier unter Zusatz von 1 M Natronlauge. Die bis zum Farbumschlag notwendige Tropfenzahl tragen Sie in Tabelle 9. ein.

Tabelle 9. Demonstration der Pufferwirkung eines Natriumacetat/Essigsäure-Puffers alkalische Störung ("*Abstumpfen*" von Hydroxidionen OH⁻)

Nr.	Reagenzglas	Zusatz von 1 M Natronlauge (Farbwechsel, Tropfenzahl)
3	10ml Wasser	
4	10 ml Pufferlösung	

Diskutieren Sie die in Tab. 10 und 11 zusammengestellten Beobachtungen.

- Was ist die sogenannte Pufferkapazität β (Vorlesung) ?

- Warum ist die Pufferwirkung eines 1:1-Puffers (Verhältnis aus S und B, vergl. auch Gleichung (5)) am effektivsten ?

Anhang

Tab. A. Umschlagsintervalle (pH) und -farben sowie Lösevorschrift für einige pH-Indikatoren

Indikator	pH-Intervall	Umschlag sauer - basisch	Gramm in 100 ml Lösungsmittel ¹⁾
Thymolblau (1. Stufe)	1,2...2,8	rot - gelb	0,1 20% A
Methylorange	3,0...4,4	rot - orange	0,1 W
Methylrot	4,4...6,2	rot - gelb	0,2 60% A
Lackmus	5,0...8,0	rot - blau	0,1 W
Thymolblau (2. Stufe)	8,0...9,6	gelb - blau	0,1 20% A
Phenolphthalein	8,2...10,0	farblos - rot	0,1 70% A

¹⁾ A: Ethylalkohol, W: dest. Wasser

Tabelle B. pK_a -Werte einiger Säuren bei 25°C

Säure	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}
Al(OH) ₃	12,2		
CH ₃ COOH	4,75		
CO ₂ · H ₂ O (H ₂ CO ₃)	6,35	10,25	
Citronensäure	2,94	4,14	5,82
NH ₄ ⁺	9,25		
H ₃ PO ₄	2,23	7,21	12,32
H ₃ BO ₃ (20 °C)	9,28	12,75	13,8
H ₂ SO ₄	-3		