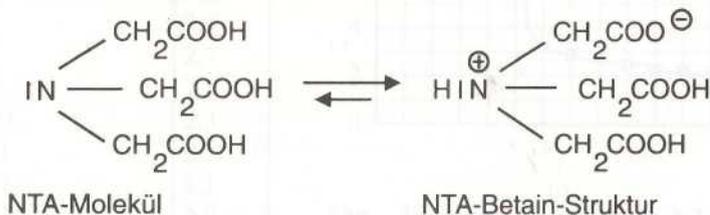


Lernvoraussetzungen:

Protolyse, MWG, $\text{p}K_{\text{s}}$ -Werte, *Henderson-Hasselbalch-Gleichung*; Betain-Struktur.

Anmerkungen:

1. Zur näherungsweisen Ermittlung der Wendepunkte an unsymmetrischen Kurven wendet man vorteilhaft folgende graphische Lösungsmethode an: Man zeichnet in die am stärksten gekrümmten Kurvenäste rechts und links des Wendepunktes einschmiegende Kreise. Die Verbindungslinie der Kreismittelpunkte schneidet die Kurve nahe dem Wendepunkt. Durch die unterschiedliche Größe der einschmiegenden Kreise wird der Unsymmetrie der Kurve Rechnung getragen und der angenommene Wendepunkt verlagert sich zum kleineren Kreis.
2. Der erste Äquivalenzpunkt der NTA ist am Neutralisationsdiagramm nicht angebar, da das Löslichkeitsprodukt der NTA überschritten ist.
3. NTA ist in der neutralen Form auffallend wenig wasserlöslich. Grund dafür ist die Bildung eines Zwitterions, NTA liegt in wässriger Lösung weitgehend in der sogenannten Betain-Struktur vor. Damit werden die zu einer Hydratation führenden elektrischen Anziehungskräfte intramolekular gebunden. Die intermolekulare Bindung der Wasserdipole wird gleichermaßen verringert.

**Lösungserwartungen:**

zu a) Die molare Masse der NTA beträgt $M = 191,14 \text{ g/mol}$.

Für die NTA errechnet sich nach der Gleichung $m = c \cdot M \cdot V$

$$m(\text{NTA}) = 0,5 \text{ mol/l} \cdot 191,14 \text{ g/mol} \cdot 0,025 \text{ l};$$

$$m(\text{NTA}) = 2,39 \text{ g}$$

Mit $n = m/M$ erhält man:

$$n(\text{NTA}) = 2,39 \text{ g} / 191,14 \text{ g/mol}$$

$$n(\text{NTA}) = 12,5 \text{ mmol}$$

Die NTA ist eine dreibasige Säure. Zur Herstellung des tri-Natrium-Salzes sind daher $n(\text{NaOH}) = 37,5 \text{ mmol}$ Natriumhydroxid notwendig. Diese sind in $V_{\text{LS}}(\text{NaOH}) = 9,375 \text{ ml}$ einer Natronlauge der Stoffmengenkonzentration von $c(\text{NaOH}) = 4 \text{ mol/l}$ enthalten.

zu b) Am ersten auftretenden Äquivalenzpunkt müssen sowohl der pH-Wert als auch eine Komponente, hier $c(\text{HY}^{2\ominus})$, zwei korrespondierenden Säure-Base-Gleich-

Lösungserwartungen (Fortsetzung):

Danach fällt der pH-Wert wieder normal weiter, wobei ohne Verzögerung undissoziierte NTA aus der Lösung ausfällt.

Ergänzung:

Das Thema läßt sich mit der EDTA entsprechend abhandeln. Die Versuchsergebnisse der entsprechenden EDTA sind:

$V_{Ls}(HCl)$ in ml	pH
0,0	11,9
1,0	10,7
2,0	9,8
3,0	9,2
4,0	8,8
5,0	7,5
6,0	6,5
7,0	6,3
8,0	6,1
9,0	5,5
10,0	4,3
11,0	3,2
12,0	2,9
13,0	2,7
14,0	2,5
15,0	2,35
Fällung, danach	3,1
16,0	2,9
17,0	2,8
18,0	2,6

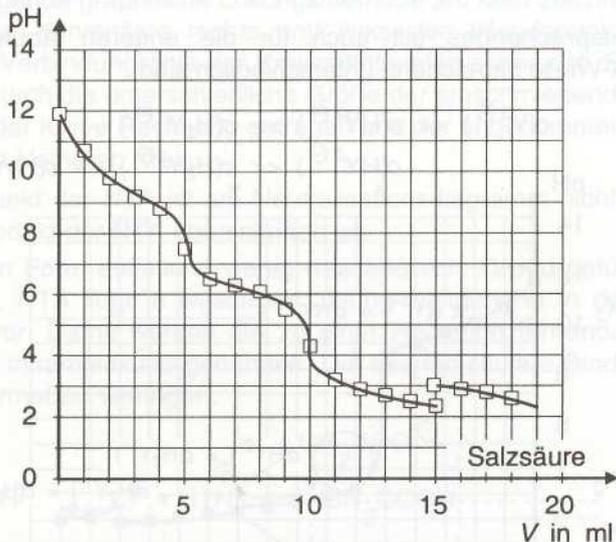


Abb.: Titrationskurve einer Na_4EDTA -Lösung
 $c(Na_4EDTA) = 0,5 \text{ mol/l}$ mit Salzsäure
 $c(HCl) = 1,0 \text{ mol/l}$

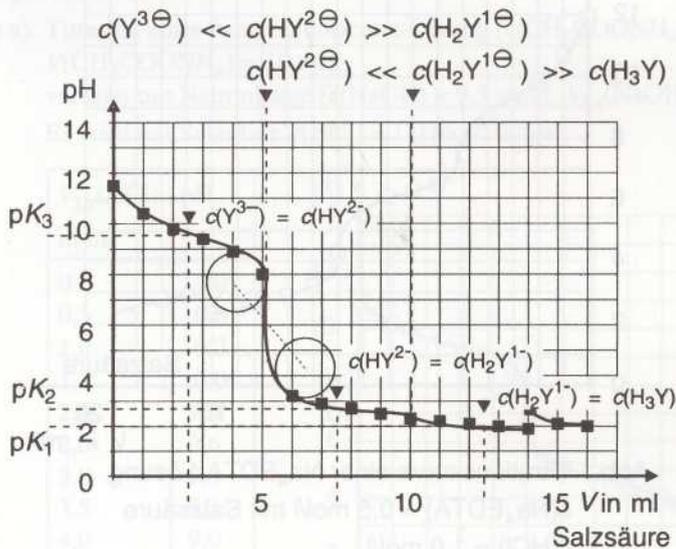
Lösungserwartungen (Fortsetzung):

gewichten genügen. In der Form der *Henderson-Hasselbalch-Gleichung* ausgedrückt:

$$\text{pH} = \text{p}K_3 + \lg \frac{c(Y^{3\ominus})}{c(HY^{2\ominus})} \quad \text{und} \quad \text{pH} = \text{p}K_2 + \lg \frac{c(HY^{2\ominus})}{c(H_2Y^{1\ominus})}$$

Daraus folgt für einen pH-Wert in der Hälfte zwischen $\text{p}K_3$ und $\text{p}K_2$ $\alpha(Y^{3\ominus}) \ll \alpha(HY^{2\ominus}) \gg \alpha(H_2Y^{1\ominus})$.

Entsprechendes gilt auch für die anderen Äquivalenzpunkte, sofern die $\text{p}K$ -Werte hinreichend unterschiedlich sind.



zu c) $\text{p}K_1 \approx 2,0$ $\text{p}K_2 \approx 3,7$ $\text{p}K_3 \approx 9,6$

zu d) Bei der Titration mit Salzsäure wird die Protonen-Konzentration in der Lösung schrittweise erhöht, in homogener Lösung stellt sich das Gleichgewicht der beteiligten Ionen schnell ein. Beim Erreichen des pH-Wertes um 2 wird die Betain-Struktur der NTA gebildet, deren Löslichkeit in Wasser gering ist. (s. Anmerkung 3).

Es entsteht zwischenzeitlich eine an Betain-NTA übersättigte Lösung, da in der Startphase die Kristallkeimbildung gehemmt ist. Wird jedoch im weiteren Verlauf die Betain-NTA-Konzentration durch Zugabe von Protonen größer, setzt spontane Kristallisation der NTA ein. Nun stellt sich das heterogene Gleichgewicht der festen NTA mit den in Lösung befindlichen Ionen ein. Dazu werden auch überzählige Protonen aus der Lösung entnommen, bis die dem Gleichgewicht entsprechende Protonen-Konzentration erreicht ist. Da dies schneller erfolgt als Protonen beim langsamen Titrieren zugeführt werden, steigt der pH-Wert.