

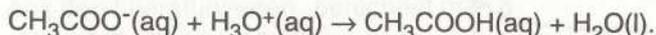
## Lernvoraussetzungen:

Säure-Base-Theorie von Brönstedt, MWG,  $pK_s$ -Werte, Titrationskurven, vor allem Mat. Nr. 3.31.

## Lösungserwartungen:

zu a) Im Graph der Titration von Ammoniumacetat-Lösung mit Natronlauge ist ein deutlicher pH-Sprung bei Volumenzugabe zwischen 4 ml und 5 ml zu erkennen. Der Wendepunkt der Kurve bei  $V = 4,5$  ml Natronlauge gibt für den Äquivalenzpunkt folgende Reaktion an:  $\text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ .

Analog erkennt man einen pH-Sprung auf der linken Seite in der Abbildung bei der Zugabe von  $V = 4,5$  ml Salzsäure. Dies ist der Äquivalenzpunkt für die Reaktion:



Für die Konzentration an Ammoniumacetat berechnet man:

$$c(\text{CH}_3\text{COONH}_4) \cdot V_{\text{LS}}(\text{CH}_3\text{COONH}_4) = c(\text{NaOH}) \cdot V_{\text{LS}}(\text{NaOH})$$

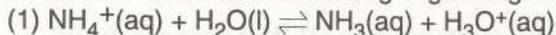
$$\text{also} \quad c(\text{CH}_3\text{COONH}_4) = \frac{0,1 \cdot 4,5 \text{ mol}}{10 \text{ l}}$$

$$c(\text{CH}_3\text{COONH}_4) = 4,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

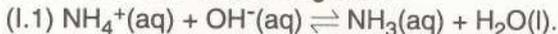
zu b) Bei Natronlauge- bzw Salzsäure-Zugabe zwischen 1 und 4 ml ändert sich der pH-Wert nur um etwa eine Einheit, wenn die Ammoniumacetat-Lösung in den pH-Bereichen 8,5 bis 9,5 oder 4,2 bis 5 vorliegt; hier wirkt die Lösung als Säure-Base-Puffer.

Diese pH-Bereiche enthalten auch die Halbäquivalenzpunkte: bei  $\text{pH} \approx 9$  und  $\text{pH} \approx 4,8$ .

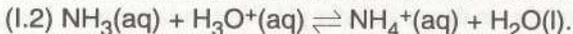
zu c) In der Ammoniumacetat-Lösung liegen folgende Gleichgewichte vor:



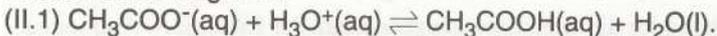
Im pH-Bereich zwischen 8,5 und 9,5 können die zugegebenen Hydroxid-Ionen mit Ammonium-Ionen reagieren:



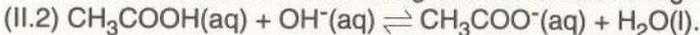
Würde man in diesem Bereich umgekehrt Oxonium-Ionen zugeben, dann könnten sie mit vorhandenen Ammoniak-Molekülen reagieren:



Im pH-Bereich zwischen 4,2 und 5 können die zugegebenen Oxonium-Ionen mit Acetat-Ionen reagieren:



Würde man in diesem pH-Bereich umgekehrt Hydroxid-Ion zugeben, dann könnten sie mit vorhandenen Essigsäure-Molekülen reagieren:



Insgesamt erkennt man, daß in einer Ammoniumacetat-Lösung bei beiden pH-

## Lösungserwartungen (Fortsetzung):

Bereichen jeweils zugesetzte Hydroxid- oder Oxonium-Ionen, mit vorhandenen Ionen oder Molekülen reagieren, die Lösung wirkt als Puffer. Bei genauerer Betrachtung entdeckt man zwei verschiedene Puffersysteme, nämlich einen Essigsäure-Acetat-Puffer (I) im pH-Bereich zwischen 4,2 und 5 sowie einen Ammonium-Ammoniak-Puffer (II) im pH-Bereich zwischen 8,5 und 9,5.

zu d) Die Gleichgewichtskonstante  $K$  für die angegebene Reaktion zwischen Essigsäure und Ammoniak lautet:

$$K = \frac{c(\text{NH}_4^+) \cdot c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot c(\text{NH}_3)}$$

Die Säurekonstanten sind wie folgt definiert:

$$K_S(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} \quad \text{und} \quad K_S(\text{NH}_4^+) = \frac{c(\text{NH}_3) \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{NH}_4^+)}$$

Durch Division und Umformung erhält man:

$$\frac{K_S(\text{CH}_3\text{COOH})}{K_S(\text{NH}_4^+)} = \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{NH}_4^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot c(\text{NH}_3) \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+)} = \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot c(\text{NH}_4^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot c(\text{NH}_3)} = K$$

Einsetzen der Zahlenwerte ergibt:

$$K = \frac{10^{-4,75}}{10^{-9,25}} = 10^{4,5} \quad \text{bzw.} \quad \text{p}K = 4,75 - 9,25 = -4,5$$

Das Gleichgewicht liegt also weit auf der Seite des Produktes Ammoniumacetat.

## Literatur:

R. Franik (Hrsg): Klausur- und Abiturtraining Chemie 2. Aulis Verlag, Köln 1988 (S. 17 ff).