

A Von der Titrationskurve über den Pufferbereich zur HENDERSON-HASSELBALCH-Gleichung (Puffergleichung)

- Schauen Sie zuerst folgende beiden Lernvideos an, und machen Sie sich Notizen.

Q12 Säure - Base- Puffer an (ca. 9 min) https://youtu.be/ZoX_I9hx3SQ



Puffergleichung / Henderson-Hasselbalch-Gleichung • Gehe auf SIMPLECLUB.DE/GO (ca. 6 min): https://youtu.be/Hi_O8oNUrUM

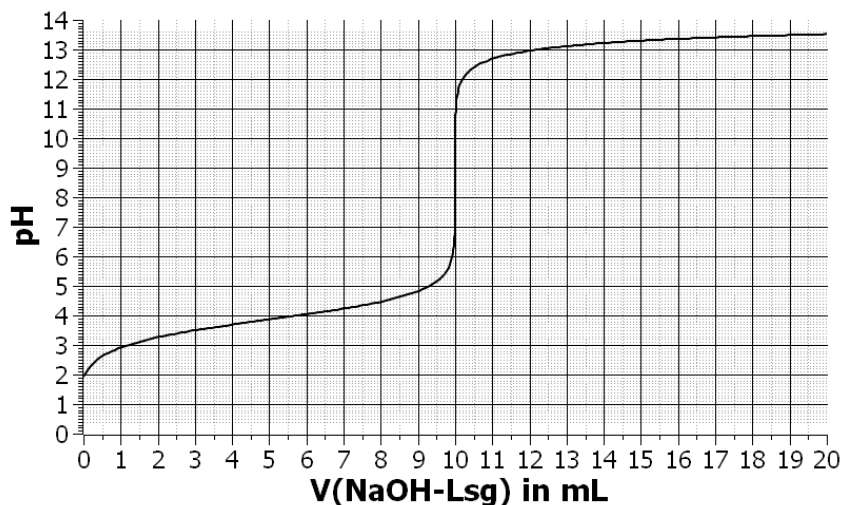


- Bearbeiten Sie mithilfe der Lernvideos folgende Aufgaben:

2.1. Notieren Sie die Formel für die HENDERSON-HASSELBALCH-Gleichung (Puffergleichung) für das korrespondierende Säure-Base-Paar HA/A^- (aufgelöst nach dem pH-Wert).

2.2. Für den Spezialfall, dass $c(HA)$ und $c(A^-)$ gleich groß sind, vereinfacht sich die Puffergleichung. Notieren Sie die entsprechende Formel. Tipp: Was gilt dann für den für den Quotienten?

2.3. Titriert man 10 mL 1-molare Milchsäure (2-Hydroxypropansäure, Formel: $CH_3-CH(OH)-COOH$) mit 1 molarer NaOH-Lösung, so resultiert folgendes Diagramm:



2.3.1. Markieren Sie den Halbäquivalenzpunkt und den pH-Bereich, in dem eine Pufferwirkung gegeben ist.

2.3.2. Zeigen Sie durch eine Rechnung mit der Puffergleichung und Vergleich mit dem Tabellenwert (siehe Tabellenbuch!), dass der pH am Halbäquivalenzpunkt gerade dem pK_S -Wert entspricht.

2.3.3. Eine Pufferwirkung ist nur gegeben, wenn $c(HA)$ in der gleichen Größenordnung liegt wie $c(A^-)$. Konkret meint das, dass sich die beiden Werte nicht mehr, als um den Faktor 10 unterscheiden dürfen: Für den Quotient gilt also $c(A^-)/c(HA) = 0,1 - 10$. Zeigen Sie durch ein Rechnung mit der Puffergleichung, dass dies gerade einem Bereich um ± 1 pH-Einheit rund um den pK_S -Wert entspricht.

2. Bearbeiten Sie die Aufgaben 4.1 und 4.2 auf dem Arbeitsblatt „pH-Werte von Säuren, Basen, Salzen und Pufferlösungen“. [Link zu den Aufgaben](#)

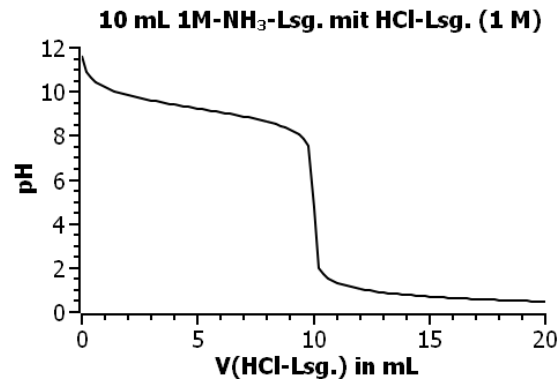
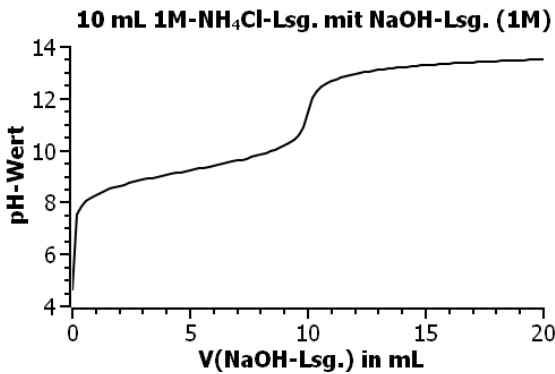
B Infotext: Puffer die im Alkalischen wirken

Selbstverständlich gibt es auch Puffer die im alkalischen Bereich wirken. Das sind alle die korrespondierenden Säure-Base-Paare, bei denen der pK_s -Wert der sauren Komponente größer als 7 ist: $pK_s(HA) > 7$. Häufig ist die korrespondierende Säure (HA) ein Kation und die Base (A^-) neutral, z.B. NH_4^+/NH_3 .

3. Ergänzen Sie die fehlenden Zellen mithilfe des Tabellenbuchs. Beispiele für korrespondierende Säure-Base-Paare die im alkalischen Puffern:

Säure	Base	$pK_s(HA)$
	NH_3	
HF		
Diethylammonium-Ion $(C_2H_5)_2NH_2^+$		

Das wichtigste und bekannteste Beispiel für Puffer die im Alkalischen Bereich wirken, ist der Ammonium/Ammoniak-Puffer (NH_4^+/NH_3). Titriert man eine 1-molare Ammoniumchlorid-Lösung mit NaOH-Lösung oder eine 1-molare Ammoniaklösung mit einer Salzsäurelösung erhält man folgende Diagramme:

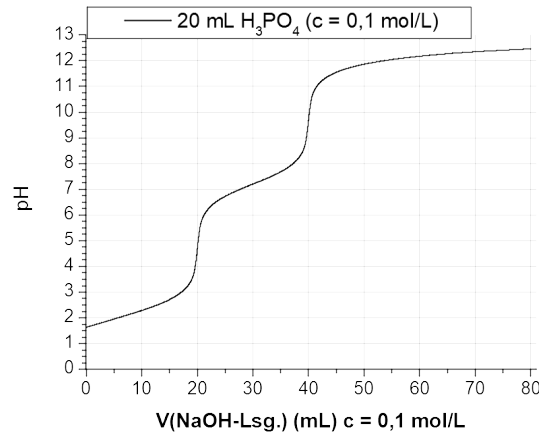


4. Markieren Sie die Halbäquivalenzpunkte und die Pufferbereiche in beiden Titrationsdiagrammen. Begründen Sie, weshalb sie rechts und links identisch sind, indem Sie angeben, welche Teilchensorten in welchen Konzentrationen rechts und links am HÄP vorliegen.
5. Markieren Sie in beiden Diagramm den Äquivalenzpunkte und begründen Sie den pH-Wert bei denen Sie auftreten.
6. Bearbeiten Sie die Aufgaben 4.3 auf dem Arbeitsblatt „pH-Werte von Säuren, Basen, Salzen und Pufferlösungen“. [Link zu den Aufgaben](#)

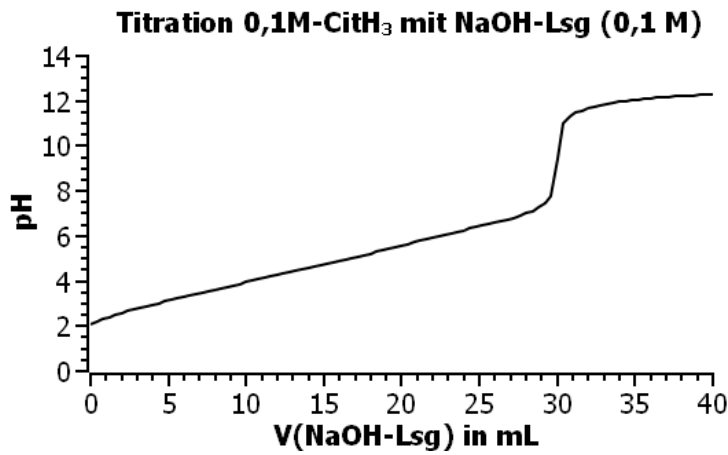
C Puffersysteme die aus mehrprotonigen Säuren/Basen entstehen

Bei mehrprotonigen Säuren gibt es mehrere Pufferbereiche, denn es gibt mehrere korrespondierende Säure-Base-Paare. So gibt es bei einer schwachen zweiprotonigen Säuren H_2A die S-B-Paare H_2A/HA^- und HA^-/A^{2-} . Allerdings sind die Pufferbereiche und die Halbäquivalenzpunkte nur zu sehen, wenn sie nicht zu stark im alkalischen oder im sauren Bereich liegen, weil dort die Titrationskurve aufgrund des Logarithmusters viel schlechter aufgelöst ist.

7. Zeichnen Sie an der Titrationskurve von Phosphorsäure mit Natronlauge die sichtbaren Pufferbereiche ein und vergleichen Sie die Lage mit den pK_s -Werten der Säure.



Der $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$ ist ein ganz besonders wichtiger Puffer, weil er im Neutralbereich wirkt. Er gehört auch zu den natürlichen Puffersystemen des Blutes, die seinen pH-Wert stabil halten.



Sind die pK_s -Werte zu nahe beieinander, überlappen sich die Pufferbereiche. So können ausgedehnte Puffersysteme entstehen, die über viele pH-Einheiten puffern. Beispiel: Die dreiprotonige Citronensäure $CitH_3$) mit den pK_s -Werten 3,13, 4,76 und 6,4. Citronensäure-Citrat-Puffer wirken im Bereich von ca. 3 – 6 puffernd.

D Pufferkapazität

Bei allen Titrationskurven oben zeigt sich, dass der Puffer den pH-Wert nicht ganz konstant halten kann. Durch das Abfangen von OH^- oder H_3O^+ wird der Quotient $c(A^-)/c(HA)$ verändert, denn HA wird in A^- überführt oder umgekehrt. Das verändert nach der Puffergleichung auch den pH-Wert.

Hat der Quotient $c(A^-)/c(HA)$ den Bereich 0,1 – 10 überschritten, unterscheiden sich also die Konzentrationen mehr als um Faktor 10, so ist die **Pufferkapazität** überschritten. Die Lösung wirkt nicht mehr puffernd, weil der Pufferbereich verlassen wurde. Diese Grenze ist allerdings willkürlich festgelegt und ob man sich noch im flachen Kurvenbereich befindet, hängt auch von der Absolutkonzentration der Puffersubstanzen ab. Je höher die Absolutkonzentration an Puffersubstanzen ($HA + A^-$), desto höher ist die Pufferkapazität, d.h. desto mehr Lauge oder Base kann abgefangen werden. Die **Pufferkapazität** gibt also an, welche Stoffmenge Säure oder Base abgefangen werden kann, bis der pH-Wert nicht mehr tolerabel angestiegen oder abgefallen ist.

Pufferlösungen lassen stark mit Wasser verdünnen, ohne dass sich dadurch der pH-Wert wesentlich ändert. Deshalb werden häufig Pufferkonzentrate gekauft, die dann vor der Verwendung verdünnt werden. So kann man beispielsweise einen 1000 mM-Essigsäure-Acetat-Puffer mit Wasser um den Faktor 1:50 auf 20 mmol/L verdünnen, ohne dass sich dabei der pH-Wert merklich ändert. Dies lässt sich auch gut mit der Puffergleichung nachvollziehen:

$$pH = pK_s(HA) + \lg \frac{c(A^-)}{c(HA)}$$

Verdünnt man, so ändert man $c(HA)$ und $c(A^-)$ um den gleichen Faktor (bei unserem Beispiel oben $F = 1:50$), da sich ja beide Stoffe HA und A^- in derselben Lösung befinden. Der Quotient $c(A^-)/c(HA)$ bleibt dadurch vom Zahlenwert unverändert, so dass auch der pH-Wert nach der Puffergleichung sich nicht ändert. Natürlich darf man es aber auch

nicht übertreiben: Extrem starkes Verdünnen, lässt z.B. die Puffersysteme des Wassers $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ und $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ an Bedeutung gewinnen, also letzten Endes die Autoprotolyse-Gleichgewichte des Wassers. Extrem starkes Verdünnen führt also stets zu einem pH-Wert von $\text{pH} = 7$.

Gemische *starker* Säuren und Basen (HA/A^-) wirken nicht puffernd, denn die Lösungen enthalten gar kein HA mehr, da sich diese Moleküle vollständig protolysieren. Eine Salzsäurelösung enthält beispielsweise kein einziges HCl-Molekül mehr, denn protolysieren beim Eintrag in Wasser zu H_3O^+ und Cl^- . Voraussetzung für einen Puffer ist jedoch, das Vorhandensein undissoziierter HA-Moleküle, die dann OH^- abfangen können: $\text{HA} + \text{OH}^- \rightarrow \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$

Die Cl^- -Ionen selbst können auch kein H^+ abfangen, denn Cl^- hat praktisch keine Tendenz zur H^+ -Aufnahme, da es eine extrem schwache Base ist ($\text{pK}_\text{B} = 22!$)

E	Herstellung von Puffern
---	-------------------------

Will man bei einem bestimmten pH-Wert eine Lösung abpuffern, muss man erst ein geeignetes Stoffsystem HA/A^- auswählen. Der pK_S -Wert der Säure HA muss möglichst nahe am erforderlichen pH-Wert liegen, maximal zulässige Differenz ist $\Delta = \pm 1$. Hier ist u.U. Suche mit einem Tabellenbuch angebracht.

8. Geben Sie mithilfe des Tabellenbuchs ein geeignetes Puffersystem HA/A^- , das bei folgenden pH-Werten puffert.

Wunsch-pH-Wert	geeignetes Puffersystem
6,5	
8	
9,5	

Man kann man mit der Puffergleichung das vorzulegende Verhältnis $c(\text{A}^-)/c(\text{HA})$ berechnen, das benötigt wird, um den genauen pH-Wert des Puffergemisches einzustellen.

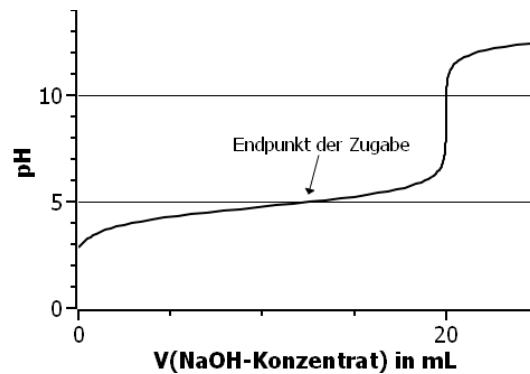
9. Bearbeiten Sie die Aufgabe 4.5 auf dem Arbeitsblatt „pH-Werte von Säuren, Basen, Salzen und Pufferlösungen“. [Link zu den Aufgaben](#)

In der Praxis stellt man Puffer lieber anders her, ohne dass hierfür eine Berechnung mit der Puffergleichung nötig ist. Es haben sich zwei verschiedene Möglichkeiten bewährt, die an folgender Beispielaufgabe aufgezeigt werden sollen.

Beispielaufgabe: Es sollen 1000 mL eines 0,1-molaren Essigsäure-Natriumacetat-Puffer mit $\text{pH} = 5,0$ hergestellt werden, d.h. die Gesamtkonzentration an Puffersubstanz soll $c(\text{Ac}^- + \text{HAc}) = 0,1 \text{ mol/L}$ betragen.

- **Möglichkeit A:** Man stellt erst jeweils getrennt eine 0,1-molare Essigsäurelösung und eine 0,1-molare Natriumacetatlösung her. Nun mischt man diese beiden Lösungen unter Verfolgung des pH-Wertes mit dem pH-Metzer. Ist der pH-Wert zu alkalisch, wird mehr der Essigsäurelösung zugesetzt. Ist der pH-Wert zu sauer, d.h. unter $\text{pH} = 5$, so gibt man mehr Natriumacetatlösung her. Man mischt so lange bis der pH-Wert stimmt und das Wunschvolumen erhalten wurde. Egal in welchem Volumenverhältnis man auch mischt, das Gemisch ist stets 0,1-molar, da die beiden Ausgangslösungen jeweils auch 0,1 mol/L besitzen.
- **Möglichkeit B:** Man stellt eine Lösung her, die insgesamt 0,1 mol Essigsäure enthält (z.B. 50 mL 2M-HAc auf ca. 800 mL verdünnen). Nun mischt man unter Verfolgung des pH-Wertes so lange $\text{NaOH}_{(\text{s})}$ oder NaOH -Lsg. (c ist egal!) hinzu, bis der pH-Wert stimmt ($\text{pH} = 5$). Zum Schluss füllt man auf 1 L auf, so das $c(\text{Ac}^- + \text{HAc}) = 0,1$

mol/L erfüllt ist. Es wird also der passende Anteil von HAc durch eine Titration mit NaOH in Ac⁻ überführt. Man stoppt die Titration im Pufferbereich, dort wo der Wunsch-pH-Wert gerade erreicht ist.



- **Möglichkeit C** (möglichst vermeiden): Berechnung mit der Puffergleichung

$$\begin{aligned}
 \text{pH} &= \text{p}K_s(\text{HAc}) + \lg \frac{c(\text{Ac}^-)}{c(\text{HAc})} \Rightarrow \\
 5,0 &= 4,75 + \lg \frac{c(\text{Ac}^-)}{c(\text{HAc})} \Rightarrow 0,25 = \lg \frac{c(\text{Ac}^-)}{c(\text{HAc})} \Rightarrow \\
 10^{0,25} &= 10^{\lg \frac{c(\text{Ac}^-)}{c(\text{HAc})}} \Rightarrow 10^{0,25} = \frac{c(\text{Ac}^-)}{c(\text{HAc})} \Rightarrow 1,778279 \cdot c(\text{HAc}) = c(\text{Ac}^-)
 \end{aligned}$$

Da gleichzeitig $c(\text{HAc}) + c(\text{Ac}^-) = 0,1 \text{ mol/L}$ gelten soll, folgt mit $c(\text{HAc}) = 0,1 \text{ mol/L} - c(\text{Ac}^-)$:

$$1,778279 \cdot c(\text{HAc}) = c(\text{Ac}^-) \Rightarrow 1,778279 \cdot (0,1 - c(\text{Ac}^-)) = c(\text{Ac}^-) \Rightarrow c(\text{Ac}^-) \approx 0,0640 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Für 1 Liter werden also 0,0640 mol Acetat benötigt (z.B. NaAc) und $0,1 - 0,0640 \approx 0,03599 \text{ mol}$ HAc. Mischt man diese Stoffmengen, so liegt der pH-Wert dann bei ca. 5,0, evtl. aber auch bei 5,05 o.ä. Die Ungenauigkeiten muss man Inn Kauf nehmen, oder durch Zugabe von weiterem Natriumacetat (oder Essigsäure wenn der der pH-Wert noch zu alkalisch ist) ausgleichen. Dann ist aber die Bedingung 0,1 mol/L Puffersubstanz nicht mehr genau erfüllt (was i.d.R. für die meisten Versuche relativ egal ist).

F Hilfe, ich verstehe nur Bahnhof!

Das Thema Puffer und Puffergleichgewichte sind absolute Standardthemen. Sie finden viele Quellen im Internet und das Thema wird auch in fast allen Oberstufen-Chemie-Schulbüchern behandelt. Sie sind im Alter, wo man es durchaus zutrauen sollte, sich Informationen zu einem Thema selbst anzueignen, ohne dass ein Lehrer das alles Vorkauen muss. Will heißen: Nur Mut, im eigenständigen Erarbeiten von Inhalten.

Beispiel für eine gute Quelle im Internet: http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/8/bc/vlu/chem_grundlagen/puffer.vlu.html