

## 6. Kapitel: Puffer gibt es nicht nur bei der Eisenbahn:

# Pufferlösungen

### Thema

In der Natur müssen die meisten chemischen Reaktionen in einem sehr engen pH-Bereich ablaufen. Ist dies nicht der Fall, so läuft die Reaktion anders oder nicht mehr ab. Der Organismus würde funktionsunfähig.

*Puffer dienen dazu, starke pH-Schwankung zu verhindern. Trotz Zugabe von Säuren oder Basen bleibt der pH-Wert also relativ konstant.*

Sehr wichtig ist das zum Beispiel im Blut. Der pH-Wert von 7.4 darf dort um höchstens eine halbe pH-Einheit schwanken, die Folgen sind sonst fatal. Ohne Puffer wäre bereits das Verspeisen einer Essiggurke lebensbedrohlich!

### Lektionsablauf

Sie lernen in diesem Kapitel, was ein chemischer Puffer ist und wie er funktioniert. Im 1. Teil führen Sie zuerst ein Experiment durch. Dann studieren Sie die Theorie und lösen einige Aufgaben.

Im 2. Teil berechnen Sie pH-Änderungen bei Zugabe von Säure oder Base zu einer Pufferlösung.

#### Lernziele:

1. Sie wissen, was ein chemischer Puffer ist und wie er funktioniert.
2. Sie können einen Puffer vorschlagen, der bei einem bestimmten pH-Wert wirkt. Sie können die Zusammensetzung des Puffers berechnen.
3. Sie kennen die typischen pH-Kurven für gepufferte Systeme. Sie können diese skizzieren.

## 1. Teil

### Experiment 6.1

#### pH-Änderungen bei Zugabe von Säure bzw. Base zu entmineralisiertem Wasser und zu einer Pufferlösung.



**Sicherheit:** Vorsicht beim Umgang mit Natronlauge. Sie wirkt ätzend. Besonders empfindlich sind die Augenschleimhäute! Auch verdünnte Salzsäure und Essigsäure wirken ätzend. **Schutzbrille tragen!**

**Geräte:** pH-Meter, Bürette, Trichter, 4 Bechergläser 150 ml, Messzylinder 100 ml.

#### Stoffe / Chemikalien:

- Natronlauge [ $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/l}$ ]
- Essigsäure-Lösung [ $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,1 \text{ mol/l}$ ]
- Natriumacetat-Lösung [ $c(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0,1 \text{ mol/l}$ ]
- entmineralisiertes Wasser

**Vorgehen:** Füllen Sie zuerst in eine Bürette gut 15 ml Natronlauge. Achten Sie darauf, dass keine Luftblasen in der Bürette sind.

Geben Sie in ein 150 ml Becherglas 50 ml entmineralisiertes Wasser. Messen Sie den pH-Wert. Notieren Sie diesen in die Tabelle.

Fügen Sie aus der Bürette 5 ml Natronlauge ( $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/l}$ ) zu und messen Sie erneut den pH-Wert. Tragen Sie auch diesen Wert in die Tabelle ein.

Wiederholen Sie den Versuch zwei Mal, indem Sie statt 50 ml entmineralisiertes Wasser ein Gemisch von 25 ml Essigsäure-Lösung und 25 ml Natriumacetat-Lösung vorlegen. Dieses Gemisch ist die **Pufferlösung**.

**Entsorgung:** Giessen Sie alle Lösungen (ohne Rührfisch!) in den Ausguss.

#### Resultate:

Lösung	pH-Wert	$\Delta\text{pH}$
entmin. Wasser + Natronlauge		
Pufferlösung + Natronlauge		

## Theorie

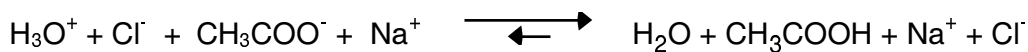
Ein Puffer hat die Fähigkeit, den pH-Wert einer Lösung zu stabilisieren.

Pufferlösungen enthalten eine Säure und ihre konjugierte Base. Gibt man eine Säure zu, so reagiert diese mit der Base der Pufferlösung.

Fügt man eine Base zu, so reagiert diese mit der Säure der Pufferlösung.

Betrachten wir als Beispiel den Puffer, den Sie im Experiment 6.1 verwendet haben. Die Lösung enthielt Essigsäure ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) und ihre konjugierte Base, Natriumacetat ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ).

Geben wir nun verdünnte Salzsäure zu diesem Puffer. Salzsäure enthält  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen. Diese reagieren mit den Acetat-Ionen der Pufferlösung:



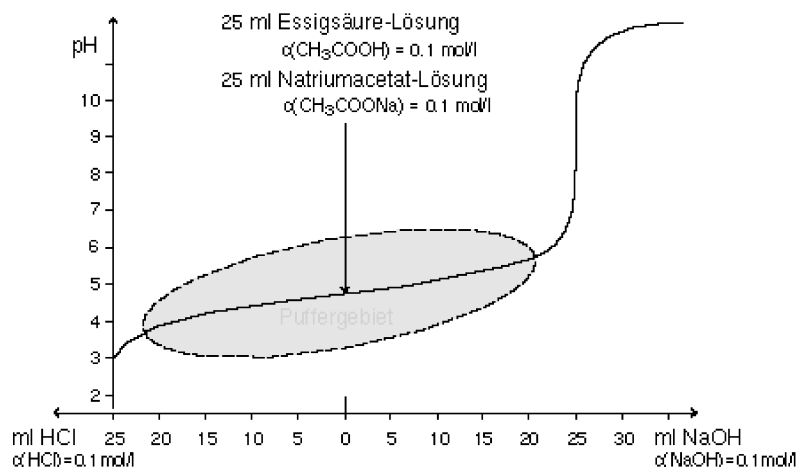
Das Gleichgewicht dieser Reaktion liegt auf der rechten Seite. Aus der starken Säure  $\text{H}_3\text{O}^+$  ist damit die schwache Essigsäure entstanden.

Diese gibt nur zu einem sehr kleinen Teil  $\text{H}^+$ -Ionen an das Wasser ab. Deshalb ändert sich der pH-Wert nur wenig. Weil wir eine Säure zur Pufferlösung zugegeben haben, reagiert nur die Base des Puffers.



**Aufgabe 6.1:** Man gibt verdünnte Natronlauge zur gleichen Pufferlösung. Schreiben Sie die Reaktionsgleichung des Vorgangs auf.

Erfolgt die Säure- bzw. Basenzugabe zur Pufferlösung (Essigsäure- + Acetat-Lösung) schrittweise, so resultiert die folgende **Pufferkurve**:



Tragen Sie Ihre gemessenen pH-Werte der verschiedenen Pufferlösungen in obige Grafik ein. Diskutieren Sie allfällige Abweichungen.

Die Kurve hat einen Bereich, in welchem sich der pH-Wert bei Zugabe von Säure oder Base nur sehr wenig ändert. Diesen Bereich nennt man **Puffergebiet**.

Bei fortgesetzter Zugabe von Säure oder Base verliert der Puffer seine Wirkung. Die **Pufferkapazität** ist erschöpft. Ein Puffer ist nur solange wirksam, als Puffersäure und Pufferbase in grösseren Mengen vorhanden sind als die Menge der zugefügten Säure bzw. Base.



**Aufgabe 6.2:** Wann ist die Pufferkapazität im Beispiel der Grafik auf S. 60 erschöpft?

- Wie äussert sich dies grafisch?
- Wie viele ml Natronlauge kann man zugeben?
- Wie viel Salzsäure?

### Experiment 6.2:

#### Vergleich von Leitungswasser mit entmineralisiertem Wasser



**Sicherheit:** Verdünnte Salzsäure wirkt ätzend.

**Schutzbrille tragen!**

**Geräte:** pH-Meter, Bürette, kleiner Trichter, 2 Bechergläser (150 ml), Messzylinder (100 ml)

**Stoffe/Chemikalien:** Eichpufferlösungen (pH = 4,00 und 7,00), Salzsäure [ $c(\text{HCl}_{\text{aq}}) = 0,1 \text{ mol/l}$ ].

#### Vorgehen:

- Geben Sie 50 ml Leitungswasser in ein 150 ml Becherglas.
- Messen Sie den pH-Wert.
- Füllen Sie in eine Bürette etwa 10 ml Salzsäure [ $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol/l}$ ].
- Geben Sie aus dieser Bürette jeweils 0,2 ml Salzsäure zu und messen Sie den pH-Wert. Notieren Sie die Werte in der Tabelle.

Führen Sie die gleichen Messungen mit entmineralisiertem Wasser anstelle von Leitungswasser durch.

**Entsorgung:** Giessen Sie alle Lösungen (ohne Rührfisch!) in den Ausguss.

**Auswertung:** Stellen Sie Ihre Messergebnisse sowohl für Leitungswasser als auch für entmineralisiertes Wasser graphisch dar. x-Achse: Salzsäure, y-Achse: pH-Wert. Sie können dies auch mit Excel machen.

Tabelle:

Salzsäure (ml)	pH-Wert Leitungswasser	pH-Wert entmin. Wasser
0,0		
0,2		
0,4		
0,6		
0,8		
1,0		
1,2		
1,4		
1,6		
1,8		
2,0		
2,2		
2,4		
2,6		
2,8		
3,0		



**Aufgabe 6.3:** Leitungswasser enthält gelösten Kalk. Formulieren Sie die Reaktion, die sich bei der Zugabe von verdünnter Salzsäure abspielt.

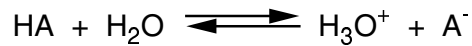
Jetzt können Sie den 1. Teil der Lernkontrolle bearbeiten.

## 2. Teil:Wahl eines geeigneten Puffers und Puffergleichung

Die Pufferregion ist für jedes Puffersystem charakteristisch. So ist es möglich, für jeden gewünschten pH-Wert ein geeignetes Puffersystem zu wählen. Dazu benötigen wir die Säurekonstante.

### Die Säurekonstante

Für die Reaktion einer Säure HA mit Wasser kann folgende Reaktionsgleichung aufgestellt werden:



Die Gleichgewichtskonstante lautet: 
$$K = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{H}_2\text{O}) \cdot c(\text{HA})}$$

Unsere ganze Theorie bezieht sich nur auf verdünnte Lösungen, d.h. typische Konzentrationen von Säuren und Basen sind  $< 1,0 \text{ mol/l}$ . Die Konzentration des Wassers bleibt deshalb praktisch konstant. Wie Sie im Kapitel 2 berechnet haben, beträgt die Konzentration der Wassermoleküle in reinem Wasser  $55,5 \text{ mol/l}$ . Reagiert 1 mol einer einprotonigen Säure (in 1 l Wasser) vollständig, so wird die Wasserkonzentration nicht kleiner als  $54,5 \text{ mol/l}$ .

Deshalb fasst man die Wasserkonzentration mit der Konstante K zu einer neuen Konstanten  $K_S$ , der sogenannten **Säurekonstanten** zusammen. Mathematisch betrachtet, multipliziert man die vorherige Gleichung auf beiden Seiten mit  $c(\text{H}_2\text{O})$ :

**Definition der Säurekonstanten:** 
$$K_S = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})}$$

Für verschiedene Säuren kann die Säurekonstante Werte aus einem sehr grossen Bereich annehmen. So gibt es Werte wie  $K_S = 10^6$  und  $K_S = 10^{-12}$ . Da die Werte so weit auseinanderliegen, nehmen wir wie beim pH den Zehnerlogarithmus von  $K_S$ . Da für  $K_S$  die meisten Werte kleiner als 1 sind, verwenden wir den negativen Zehnerlogarithmus. In den Tabellen findet man deshalb nicht  $K_S$ -, sondern **pK<sub>S</sub>**-Werte. Das **p** steht übrigens für "negativer Zehnerlogarithmus von...".

$$\text{pK}_S = -\lg (K_S)$$

Zur Erinnerung:

$$\text{pH} = -\lg c(\text{H}_3\text{O}^+)$$

In den meisten Chemiebüchern sind die pK<sub>S</sub>-Werte für verschiedene Säuren angegeben. Um die Säurekonstante zu erhalten, benützt man folgende Formel:

$$K_S = 10^{-\text{pK}_S}$$



**Aufgabe 6.4:** Berechnen Sie  $K_S$  für Chlorwasserstoff und Essigsäure. Schauen Sie die  $pK_S$ -Werte in der Tabelle auf S. 24 nach.

### Die Puffergleichung

Logarithmieren wir die Gleichung für die Säurekonstante, so erhalten wir:

$$\lg(K_S) = \lg[c(\text{H}_3\text{O}^+)] + \lg[c(\text{A}^-)] - \lg[c(\text{HA})]$$

Setzen wir die Ihnen schon bekannte Definitionen der Säurestärke ( $-\lg(K_S) = pK_S$ ) und des  $\text{pH} = -\lg[c(\text{H}_3\text{O}^+)]$  in die Gleichung ein, so erhalten wir:

$$-pK_S = -\text{pH} + \lg[c(\text{A}^-)] - \lg[c(\text{HA})]$$

Wenn wir nach dem  $\text{pH}$  auflösen und gleichzeitig etwas umformen, so erhalten wir die **Puffergleichung**:

$$\text{pH} = pK_S + \lg \left[ \frac{c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} \right]$$

Sie haben ein Experiment mit einem Puffergemisch aus Natriumacetat [ $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 0,1 \text{ mol/l}$ ] und Essigsäure [ $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,1 \text{ mol/l}$ ] durchgeführt. Der  $pK_S$  von Essigsäure ist 4,76.

Wir wollen nun die neue Gleichung verwenden, um den  $\text{pH}$  der Pufferlösung vor der Zugabe von Salzsäure oder Natronlauge zu berechnen.

Weil in diesem Fall  $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = c(\text{CH}_3\text{COOH})$  ist, wird  $c(\text{A}^-)/c(\text{HA}) = 1$  und  $\lg 1 = 0$ . Also ist  $\text{pH} = pK_S = 4,76$ .

Ein Säure/Base-Paar puffert eine Lösung in einem  $\text{pH}$ -Bereich um seinen  $pK_S$ -Wert herum. Als Regel gilt:



**Optimaler Pufferbereich eines Säure/Base-Paares:**  
 $\text{pH} = pK_S \pm 1$



**Aufgabe 6.5:** Suchen Sie in der Säure/Base-Reihe ein Säure/Base Paar, das im Bereich von  $\text{pH} = 10$  puffert.

Haben Sie ein Puffersystem gewählt, so können Sie mit Hilfe der Puffergleichung das Verhältnis von Pufferbase zu Puffersäure berechnen.

**Beispiel:**

Für den gewünschten  $\text{pH} = 10$  wählen Sie das System  $\text{CO}_3^{2-} / \text{HCO}_3^-$ .

Eingesetzt in die Puffergleichung ergibt sich:

$$10 = 10,4 + \lg \left[ \frac{c(\text{CO}_3^{2-})}{c(\text{HCO}_3^-)} \right]$$

daraus:

$$\lg \left[ \frac{c(\text{CO}_3^{2-})}{c(\text{HCO}_3^-)} \right] = -0,4$$

Es resultiert für das Verhältnis  $c(\text{CO}_3^{2-}) / c(\text{HCO}_3^-) = 10^{-0,4} = 0,4 = 2/5$

Das Verhältnis von Pufferbase zu Puffersäure muss also 2:5 betragen. In einem Liter Pufferlösung mit der Gesamtkonzentration (=Säurekonzentration + Basenkonzentration) von 7 mol/l werden somit 2 mol Carbonat (z.B.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) und 5 mol Hydrogencarbonat (z.B.  $\text{NaHCO}_3$ ) gelöst.



**Aufgabe 6.6:**

Berechnen Sie die Zusammensetzung eines Essigsäure/Acetat-Puffers mit einer Gesamtkonzentration von 2,1 mol/l. Der pH-Wert soll 5,0 betragen. Für den  $\text{pK}_\text{S}$ -Wert von Essigsäure können Sie 4,7 einsetzen.

Im Pufferbereich können Sie einzelne Punkte einer **Pufferkurve** berechnen, indem Sie für verschiedene Verhältnisse von Base/Säure den pH-Wert mit Hilfe der Puffergleichung berechnen.





**Aufgabe 6.7:** Wählen Sie eines folgenden Puffersysteme:

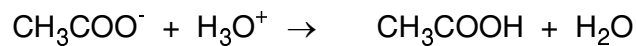


Berechnen Sie die pH-Werte für die Verhältnisse von Säure: Base von 100:1 / 10:1 / 1:1 / 1:10 / 1:100. Zeichnen Sie die entsprechende Graphik. x-Achse: Verhältnis von Base:Säure, d.h. % Base im Gemisch; y Achse: pH-Wert.

### pH-Änderung bei der Zugabe von Säure oder Base

Wie bereits in der Theorie erklärt wurde, reagiert eine zugegebene, starke Säure mit der Pufferbase, wobei eine zusätzliche Menge Puffersäure entsteht.

**Beispiel:** Zu einem Acetatpuffer mit je 0,5 mol/l Essigsäure sowie 0,5 mol/l Natriumacetat werden 0,01 mol/l Salzsäurelösung gegeben.



Die zusätzlich entstehende Menge Puffersäure ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) entspricht genau der zugegebenen Menge an starker Säure. Gleichzeitig nimmt die Menge an Pufferbase ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) um denselben Betrag ab.

Wird diese Änderung in der Puffergleichung berücksichtigt, können der neue pH-Wert und die pH-Änderung berechnet werden (der  $\text{pK}_S$  von Essigsäure beträgt 4,76):

$$\text{pH} = 4,76 + \lg \left[ \frac{(0,5 - 0,01)}{(0,5 + 0,01)} \right] = 4,74 \quad \text{und} \quad \Delta\text{pH} = -0,02$$

Der pH-Wert verändert sich also praktisch nicht.



**Aufgabe 6.8:** Gegeben ist 1 Liter Pufferlösung mit 0,3 mol  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  und 0,15 mol  $\text{HPO}_4^{2-}$ . Berechnen Sie die pH-Werte vor und nach Zugabe von 20 ml einer Kalilauge mit der Konzentration  $c(\text{KOH}) = 1,0$  mol/l. (Die Volumenänderung können Sie vernachlässigen.) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung.

Tipp: Berechnen Sie zuerst die Stoffmenge der zugegebenen Base in mol.

**Wichtige Begriffe:** Puffer, Puffergleichung, Säurekonstante,  $\text{pK}_S$ , Pufferbereich, „der Puffer ist erschöpft“, Acetat

## Lernkontrolle 1. Teil

**Aufgabe 6.9:** Wann ist es sinnvoll, eine Lösung zu puffern? Antworten Sie in drei bis vier Sätzen.

**Aufgabe 6.10:** Woran erkennen Sie das Puffergebiet in einer Titrationskurve? Ich erwarte zwei bis drei Sätze.

## Lernkontrolle 2. Teil

**Aufgabe 6.11:** Berechnen Sie den pH-Wert einer Lösung, die pro Liter 0,4 mol  $\text{HCO}_3^-$  und 0,3 mol  $\text{CO}_3^{2-}$  enthält. ( $\text{pK}_S$  von  $\text{HCO}_3^- = 10,4$ ).

**Aufgabe 6.12:** Berechnen Sie die Zusammensetzung eines Ammoniak/Ammoniumpuffer für  $\text{pH} = 9$ . Die Gesamtkonzentration von Puffersäure + Pufferbase soll 0,81 mol/l betragen.  
( $\text{pK}_S$  von  $\text{NH}_4^+ = 9,21$ ).