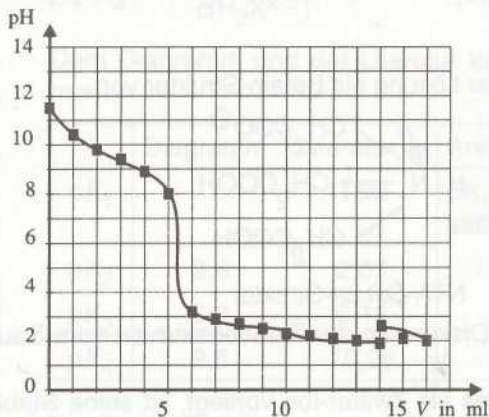


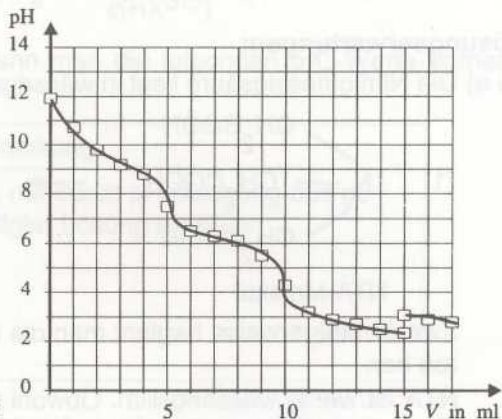
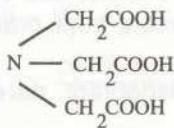
Arbeitsmaterial:

Gegeben sind die *Titrationsdiagramme* von Nitrilotriessigsäure NTA- und Ethylendinitrilotetraessigsäure EDTA - Lösungen.

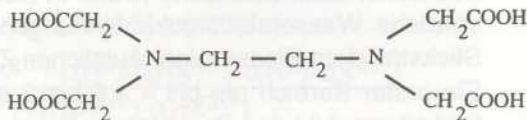
Die genannten Stoffe wurden mit Natronlauge zunächst vollständig deprotoniert und anschließend mit Salzsäure titriert.



Nitrilotriessigsäure



Ethylendinitrilotetraessigsäure



Aufgaben:

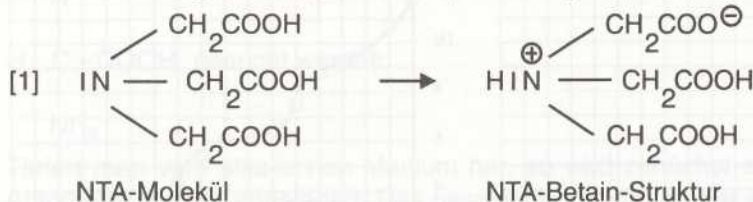
- Ordnen Sie die pK -Werte des Titrationsdiagramms der NTA-Lösung zu und schließen Sie daraus auf vier verschiedene Protolyse-Gleichgewichte der EDTA-Lösung!
- Wenden Sie das Massenwirkungsgesetz auf vier Protolyse-Reaktionen der EDTA-Lösung an und bestimmen Sie die Zahlenwerte aus dem Titrationsdiagramm!
(Benutzen Sie zur Formulierung die abgekürzte Schreibweise H_4X für die EDTA!)
- Fassen Sie die Protolysekonstanten zu einer Brutto-Protolysekonstante zusammen!
- Leiten Sie aus dem Massenwirkungsgesetz für K_4 und K_3 den pH -Wert am Äquivalenzpunkt ab!

Lernvoraussetzungen:

Titrationendiagramme schwacher Säuren und Laugen, Säurestärke in Abhängigkeit von induktivem Effekt und Elektrostatik; MWG, Protolysekonstante, Brutto-Konstante β , pH-Wert-Berechnung; Betainstruktur von Aminosäuren (vergl. Mat.-Nr.3.30 und 3.31).

Lösungserwartungen:

zu a) Die Nitritotriessigsäure liegt in wässriger Lösung als Betain-Struktur vor:



Zweckmäßigerweise beginnt man die Diskussion der Titrationskurven vom Säuren her.

NTA ist wenig wasserlöslich. Obwohl es als Zwitter-Ion vorliegt, ist seine Stabilisierung durch Wasserdipole wenig ausgeprägt. Grund dafür ist die Bildung eines durch elektrostatische Kräfte in sich gebundenen Moleküls, das durch zusätzliche Wasserstoffbrückenbindungen der Essigsäurereste zum protonierten Stickstoff dem Wasser den räumlichen Zugang erschwert.

Ein erster Bereich um $\text{pH} = 1,5$ bis 2 erscheint nicht ausgeprägt, da das Löslichkeitsprodukt den Bereich zum Säuren hin begrenzt.

(Anmerkung: Bei Zugabe von konzentrierten Säuren mit $\text{pH} < 0$ wird der amphotere Charakter der NTA und EDTA deutlich, beide lösen sich gut in konzentrierten Säuren.)

Der Bereich um $\text{pH} = 2,5$ bis 3 ist der Protolyse des zweiten Acetat-Protons zuzuordnen. (Vergleichbarkeit mit Essigsäure).

Der Bereich um $\text{pH} = 9$ bis 10 ist dem protonierten Stickstoff (Vergleichbarkeit mit Ammoniak) zuzuordnen.

(Über die Verschiebung der freien Essigsäure bzw. Ammoniak vergl. Mat. Nr. 3.31).

Entsprechend kann man aus dem Titrationsdiagramm der EDTA-Lösung vier Protolyse-Stufen ablesen. Die erste bei $\text{p}K_1 = 2,0$ stellt den Übergang vom Zwitter-Ion zum Acetat-Anion dar, verbunden mit einer Steigerung der Löslichkeit.

Die zweite Stufe bei $\text{p}K_2 = 2,7$ wird durch die Protolyse des zweiten Acetat-Restes hervorgerufen.

Die dritte Stufe bei $\text{p}K_3 = 6,2$ entspricht der Protolyse des ersten Amin-Protons.

Die vierte und letzte Stufe bei $\text{p}K_4 = 9,5$ (Literatur 10,3) erklärt sich aus der Protolyse des zweiten Amin-Protons.

Lösungserwartungen (Fortsetzung):

zu b) Die abgekürzte Schreibweise für EDTA-Lösung sei H_4X . Es gilt:

$$[2] K_1 = \frac{\alpha(H^\oplus) \cdot \alpha(H_3X^\ominus)}{\alpha(H_4X)}, \quad [3] K_2 = \frac{\alpha(H^\oplus) \cdot \alpha(H_2X^{2\ominus})}{\alpha(H_3X^\ominus)},$$

$$[4] K_3 = \frac{\alpha(H^\oplus) \cdot \alpha(HX^{3\ominus})}{\alpha(H_2X^{2\ominus})}, \quad [5] K_4 = \frac{\alpha(H^\oplus) \cdot \alpha(X^{4\ominus})}{\alpha(HX^{3\ominus})}.$$

Dem Diagramm und der Literatur kann man die folgenden pK_n -Werte entnehmen:

	Diagramm	Literatur ^{*)}	Anmerkung
pK_1	?	1,99	pK_1 nur durch pH-Messung aus gesättigter Lösung erhältlich
pK_2	2,8	2,67	
pK_3	6,2	6,16	
pK_4	9,5	10,26	

zu c) Die Brutto-Protolysekonstante β ergibt sich durch Zusammenfassen der Einzelkonstanten

$$[6] \beta = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4; \text{ Einsetzen von [2,3,4,5] ergibt [6a]}$$

$$[6a] \beta = \frac{\alpha(H^\oplus) \cdot \alpha(H_3X^\ominus) \cdot \alpha(H^\oplus) \cdot \alpha(H_2X^{2\ominus}) \cdot \alpha(H^\oplus) \cdot \alpha(HX^{3\ominus}) \cdot \alpha(H^\oplus) \cdot \alpha(X^{4\ominus})}{\alpha(H_4X) \cdot \alpha(H_3X^\ominus) \cdot \alpha(H_2X^{2\ominus}) \cdot \alpha(HX^{3\ominus})}$$

Durch Kürzen entsteht die Brutto-Protolysekonstante [7]:

$$[7] \beta = \frac{\alpha(H^\oplus)^4 \cdot \alpha(X^{4\ominus})}{\alpha(H_4X)} \quad \text{bzw. [7a] } p(\beta) = pK_1 + pK_2 + pK_3 + pK_4$$

Man erhält:

$$p(\beta(\text{EDTA})) = 21,08 \quad \text{und} \quad \beta(\text{EDTA}) = 10^{-21,08}$$

zu d) Nach dem Massenwirkungsgesetz gilt:

$$[4] K_3 = \frac{\alpha(H^\oplus) \cdot \alpha(HX^{3\ominus})}{\alpha(H_2X^{2\ominus})} \quad [5] K_4 = \frac{\alpha(H^\oplus) \cdot \alpha(X^{4\ominus})}{\alpha(HX^{3\ominus})}$$

mit $pK_3 = 6,3$ und $pK_4 = 9,5$.

Am Äquivalenzpunkt ist die Stoffmengenkonzentration $\alpha(HX^{3\ominus})$ für beide Protolysestufen gleich:

$$[4a] \alpha(HX^{3\ominus}) = \frac{K_3 \cdot \alpha(H_2X^{2\ominus})}{\alpha(H^\oplus)} \quad [5a] \alpha(HX^{3\ominus}) = \frac{\alpha(H^\oplus) \cdot \alpha(X^{4\ominus})}{K_4}$$

Gleichgesetzt ergibt sich [8]:

$$[8] \frac{K_3 \cdot \alpha(H_2X^{2\ominus})}{\alpha(H^\oplus)} = \frac{\alpha(H^\oplus) \cdot \alpha(X^{4\ominus})}{K_4}$$

Lösungserwartungen (Fortsetzung):

Nun wird nach der Protonenkonzentration aufgelöst [9]:

$$[9] \quad c^2(\text{H}^{\oplus}) = K_3 \cdot K_4 \cdot \frac{\alpha(\text{H}_2\text{X}^{2\ominus})}{\alpha(\text{X}^{4\ominus})}$$

Ist der Kurvenverlauf annähernd punkt-symmetrisch zum Äquivalenzpunkt, dann ist der Quotient

$$\frac{\alpha(\text{H}_2\text{X}^{2\ominus})}{\alpha(\text{X}^{4\ominus})} = 1.$$

Für den pH-Wert am Äquivalenzpunkt gilt nach Logarithmieren von [9]:

$$[10] \quad \text{pH}_{\bar{A}} = \frac{1}{2}(\text{p}K_3 + \text{p}K_4)$$

Aus den Literaturwerten* berechnet man

$$\text{pH}_{\bar{A}} = 0,5 \cdot (6,16 + 10,26)$$

$$\text{pH}_{\bar{A}} = 8,21 \quad [\text{gemessen } 7,9]$$

Literatur:

*) *Riedel-de Haen* (Firmenschrift): IDRANAL Reagenzien für die Komplexometrie.

MERCK (Firmenschrift): Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex.

A. I. Vogel: A Textbook of Inorganic Analysis Including Elementary Instrumental Analysis. Longmans (London) 1961.