

Grundlagen der Chemie

Säuren und Basen

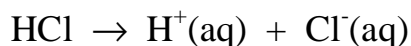
- Säure-Base-Theorien
- pH-Wert, Ionenprodukt des Wassers
- Säurestärke, pK_s -Wert
- Berechnung des pH-Wertes von Säuren in Wasser
- Berechnung des pH-Wertes von Hydroxiden und Oxiden in Wasser
- Protonenübertragungen beim Lösen von Salzen
- Pufferlösungen und Indikatoren
- Lewis-Säuren und -Basen

Säure-Base-Theorien

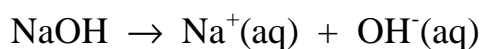
Die Begriffe Säure und Base sind auf verschiedene Arten definiert worden.

1. Das Arrhenius-Konzept

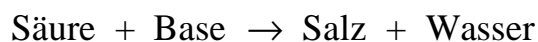
Eine Säure bildet H^+ -Ionen in wässriger Lösung.



Eine Base bildet OH^- -Ionen in wässriger Lösung.



Die Reaktion zwischen einer Säure und einer Base heißt Neutralisation. Dabei entstehen Wasser und ein Salz.



Grundlagen der Chemie

Säuren und Basen

- Säure-Base-Theorien

2. Das Brønsted-Lowry-Konzept

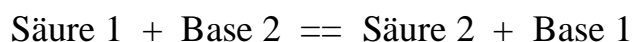
Säuren sind Protonendonatoren, Teilchen, die H^+ -Ionen abspalten können.

Bei der Abgabe von Protonen wird aus der Säure ihre konjugierte Base.

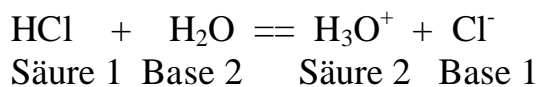
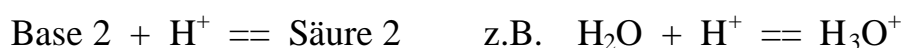
Basen sind Protonenakzeptoren, Teilchen, die H^+ -Ionen aufnehmen können.

Bei dem Aufnehmen von Protonen wird aus der Base ihre konjugierte Säure.

Die Säure-Base-Reaktion spielt sich zwischen zwei konjugierten Säure-Base-Paaren ab:



Diese Gleichung beschreibt die Summe zwei Teilgleichungen:



An einer Protonenübertragungsreaktion sind immer zwei Säure-Base-Paare beteiligt.

Grundlagen der Chemie

Säuren und Basen

- Säure-Base-Theorien

Beispiele für Säure-Base-Paare mit Wasser als Base:

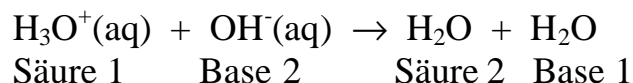
| Säure 1 | | Base 2 | | Säure 2 | | Base 1 |
|--------------------------------|---|------------------|----|-------------------------------|---|-------------------------------|
| HCl | + | H ₂ O | == | H ₃ O ⁺ | + | Cl ⁻ |
| H ₂ SO ₄ | + | H ₂ O | == | H ₃ O ⁺ | + | HSO ₄ ⁻ |
| HSO ₄ ⁻ | + | H ₂ O | == | H ₃ O ⁺ | + | SO ₄ ²⁻ |
| NH ₄ ⁺ | + | H ₂ O | == | H ₃ O ⁺ | + | NH ₃ |
| H ₂ O | + | H ₂ O | == | H ₃ O ⁺ | + | OH ⁻ |
| HCO ₃ ⁻ | + | H ₂ O | == | H ₃ O ⁺ | + | CO ₃ ²⁻ |

Ampholyte sind Moleküle und Ionen, die sowohl als Säuren wie auch als Basen auftreten können. Solche Substanzen kann man auch **amphoter** nennen.

z.B. Das HSO₄⁻ -Ion kann von einer Säure protoniert werden, es entsteht die konjugierte Säure H₂SO₄, oder HSO₄⁻ kann ein Proton an eine Base abgeben, es entsteht die konjugierte Base SO₄²⁻.

Die Arrheniussche Neutralisationsreaktion ist im Sinne dieser Definition so zu interpretieren:

Die konjugierte Säure und die konjugierte Base des amphoteren Lösungsmittel H₂O bilden miteinander H₂O.



Grundlagen der Chemie

Säuren und Basen

- Säure-Base-Theorien
- pH-Wert, Ionenprodukt des Wassers

3. Das Lewis-Konzept

Es kommt auf die Bildung einer kovalenten Bindung zwischen Basen- und Säure-Teilchen an.

Eine Lewis-Base (eine nucleophile Substanz) stellt ein Elektronenpaar zur Bildung der kovalenten Bindung zur Verfügung.

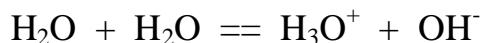
Die Lewis-Säure (eine elektrophile Substanz) wirkt als Elektronenpaarakzeptor.

pH-Wert, Ionenprodukt des Wassers

Der Säuregrad einer wässrigen Lösung ist durch die Konzentration an H^+ (Arrhenius) bzw. H_3O^+ (Brønsted-Lowry) gegeben. Die Einführung eines logarithmischen Maßes führt zu handlicheren Zahlenwerten. Es wird so ein pH-Wert als negativer dekadischer Logarithmus der H^+ bzw. der H_3O^+ - Konzentration definiert:

$$\text{pH} = -\log_{10} [H_3O^+]$$

In reinem Wasser liegt das Gleichgewicht (Autoprotolyse)



nahezu vollständig auf der linken Seite.

Mit dem MWG erhält man:

$$K = \frac{[H_3O^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]^2}$$

Grundlagen der Chemie

Säuren und Basen

- Säure-Base-Theorien
- pH-Wert, Ionenprodukt des Wassers

Ionenprodukt des Wassers

Da nur wenige H₂O-Moleküle Ionen bilden, ist die Konzentration des nicht protolysierten Wassers praktisch gleich der Gesamtkonzentration an Wasser:

$$[\text{H}_2\text{O}] = 1000/18 = 55,5 \text{ mol l}^{-1} \quad (1 \text{ l H}_2\text{O} = 1000 \text{ g}; 1 \text{ mol H}_2\text{O} = 18 \text{ g})$$

Diese praktisch konstante Konzentration an H₂O kann daher mit der Gleichgewichtskonstanten zusammen zu einer neuen Konstante zusammengefaßt werden:

$$K \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2 = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_W$$

K_W ist das Ionenprodukt des Wassers mit dem Zahlenwert bei 25 °C:

$$K_W = 1,0 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2} \quad \text{oder} \quad \text{p}K_W = -\log_{10}K_W = 14$$

Aufgrund des Autoprotolysegleichgewichtes ist das Produkt der Konzentrationen der H₃O⁺ - und OH⁻ -Ionen in Wasser und auch in *verdünnten* wäßrigen Lösungen konstant.

| | |
|-------------|--|
| Mit | $\text{pOH} = -\log_{10}[\text{OH}^-]$ |
| ergibt sich | $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ |

Für reines Wasser gilt:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = K_W^{1/2} = 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$$

$$\text{pH} = 7$$

Grundlagen der Chemie

Säuren und Basen

- pH-Wert, Ionenprodukt des Wassers
- Säurestärke, pK_s -Wert

Bei abweichenden H_3O^+ bzw. OH^- Ionen-Konzentrationen ergibt sich die Konzentration aus dem Ionenprodukt. z.B. $[H_3O^+] = 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$, dann gilt für $[OH^-]$:

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H_3O^+]} = 10^{-12} \text{ mol l}^{-1}$$

oder mit $\mathbf{pH = 2}$ gilt $\mathbf{pOH = 14 - pH}$
 $\mathbf{= 14 - 2}$
 $\mathbf{= 12}$

Für $[H_3O^+] > [OH^-]$ reagiert die Lösung sauer, $pH < 7$

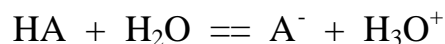
Für $[H_3O^+] = [OH^-]$ reagiert die Lösung neutral, $pH = 7$

Für $[H_3O^+] < [OH^-]$ reagiert die Lösung basisch, $pH > 7$

Säurestärke, pK_s -Wert

Die Stärke einer Säure wird durch pK_s -Werte quantitativ erfaßt.

Für eine Säure HA in wäßriger Lösung ist die Lage des Gleichgewichtes:



durch K bestimmt:

$$K = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^-]}{[H_2O] \cdot [HA]}$$

In verdünnter Lösung kann die fast konstante Konzentration von Wasser mit der Konstante K multipliziert werden:

$$K \cdot [H_2O] = K_s = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^-]}{[HA]}$$

Grundlagen der Chemie

Säuren und Basen

- Säurestärke, pK_S -Wert

K_S ist die Säurekonstante (auch K_a bzw. K_A geschrieben).

wie üblich, können wir einen pK_S -Wert definieren:

$$pK_S = -\log_{10}K_S$$

Bei starken Säuren überwiegt die rechte Seite des Protolysegleichgewichts, der Zähler ist größer als der Nenner, $K_S > 1$ und $pK_S < 0$. Je schwächer eine Säure ist, um so größer ist ihr pK_S -Wert.

Allgemein:

- **starke Säuren:** $pK_S < 0$
- **schwache Säuren:** $pK_S > 0$

Je stärker eine Säure, desto schwächer ist ihre konjugierte Base.

Je stärker eine Base, desto schwächer ist ihre konjugierte Säure.

z.B. HCl mit $pK_S = -6$ ist eine starke Säure, die konjugierte Base Cl^- ist dafür schwach.

$HClO_4$ mit $pK_S = -9$ ist eine sehr starke Säure, die konjugierte Base ClO_4^- ist dafür sehr schwach.

Grundlagen der Chemie

Säuren und Basen

- Säurestärke, pK_s -Wert

Die Säurestärke von kovalent aufgebauten Wasserstoff-Verbindungen wird von der Elektronegativität und der Größe des Atoms, an das das Wasserstoff-Atom gebunden ist, beeinflusst.

1. Der Einfluß der Elektronegativität

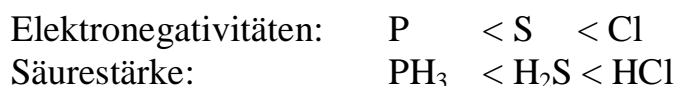
Die Säurestärke der binären Wasserstoff-Verbindungen von Elementen einer Periode nimmt von links nach rechts im Periodensystem zu. vgl. die zunehmenden Elektronegativitäten von $N < O < F$

Säurestärke:



Gegenüber Wasser ist NH_3 eine Base, HF eine Säure.

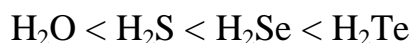
Auch in der dritten Periode:



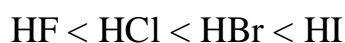
2. Der Einfluß der Atomgröße

Die Säurestärke der binären Wasserstoff-Verbindungen von Elementen einer Gruppe des Periodensystems nimmt mit der Atomgröße zu.

Säurestärke für Gruppe 6:



Säurestärke für Gruppe 7:



Grundlagen der Chemie

Säuren und Basen

- Säurestärke, pK_s -Wert

Oxosäuren

1. Die Säurestärke von Oxosäuren HO-Z nimmt mit der Elektronegativität von Z zu.

z.B. $\text{HOI} < \text{HOBr} < \text{HOCl}$

2. Bei Oxosäuren vom Typ $(\text{OH})_m\text{ZO}_n$ nimmt die Stärke mit dem Wert von n zu.

Säurestärke für $(\text{OH})_m\text{ZO}_n$ -Säuren:

| | | |
|-------|----------------------|--|
| n = 0 | schwache Säuren: | HOCl , $(\text{HO})_3\text{B}$, $(\text{HO})_4\text{Si}$ |
| n = 1 | mittelstarke Säuren: | HOClO , HONO , $(\text{HO})_2\text{SO}$, $(\text{HO})_3\text{PO}$ |
| n = 2 | starke Säuren: | HOClO_2 , HONO_2 , $(\text{HO})_2\text{SO}_2$ |
| n = 3 | starke Säuren: | HOClO_3 , HOIO_3 |

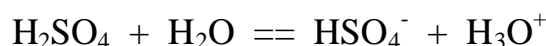
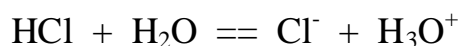
Grundlagen der Chemie

Säuren und Basen

- Berechnung des pH-Wertes von Säuren in Wasser

1. Starke Säuren

Das Protolysegleichgewicht einer starken Säure ($pK_S < 0$) wie HCl oder H_2SO_4 liegt praktisch vollständig auf der rechten Seite:



Praktisch alle Säuremoleküle protonieren H_2O zu H_3O^+ .

Pro HCl- bzw. H_2SO_4 - Molekül entsteht ein H_3O^+ -Ion.

Die H_3O^+ -Konzentration ist daher gleich der Gesamtkonzentration C der Säure.

Für den pH-Wert gilt:

$$pH = -\log_{10} C$$

z.B. der pH-Wert einer HCl-Lösung der Konzentration $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ beträgt:

$$pH = -\log_{10} 0,1 = 1$$

und für eine $HClO_4$ -Lösung der Konzentration $0,5 \text{ mol l}^{-1}$:

$$pH = -\log_{10} 0,5 = 0,3$$

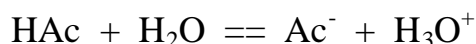
Grundlagen der Chemie

Säuren und Basen

- Berechnung des pH-Wertes von Säuren in Wasser

2. Schwache Säuren

Für eine schwache Säure ($pK_S > 0$) liegt das Protolysegleichgewicht weitgehend auf der linken Seite. z.B. für Essigsäure ($pK_S = 4,76$):



Hier wird die Abkürzung HAc für CH_3COOH geschrieben.

$$K_S = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}$$

Als Folge des Protolysegleichgewichts liegen gleiche molare Mengen H_3O^+ und Ac^- vor:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Ac}^-]$$

Nach Einsetzung ergibt sich:

$$\begin{aligned} K_S &= \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{HAc}]} \\ &= 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1} \end{aligned}$$

Die Konzentration an unprotolysierter Säure entspricht ungefähr der Gesamtkonzentration C der Säure. Also, wegen der kleinen Protolysekonstante gilt:

$$[\text{HAc}] = C$$

Diese Vereinfachung führt zu keinem nennenswerten Fehler für Säure mit $pK_S > 3$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = [\text{HAc}] \cdot K_S = C \cdot K_S$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = (C \cdot K_S)^{1/2}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(pK_S - \log_{10} C)$$

Der pH-Wert einer Essigsäurelösung der Konzentration $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ beträgt:

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_S - \log_{10} C) = \frac{1}{2} \cdot (4,74 - (-1)) = 2,87$$

Grundlagen der Chemie

Säuren und Basen

- Berechnung des pH-Wertes von Säuren in Wasser

2. Schwache Säuren

Der pH-Wert der Essigsäurelösung ist größer als der einer gleichkonzentrierten Salzsäure- oder Schwefelsäurelösung ($\text{pH} = 1$). Der um etwa 2 pH-Einheiten größere Wert bei der Essigsäure bedeutet eine H_3O^+ -Ionenkonzentration, die etwa das 10^{-2} -fache, also 1/100 von $[\text{H}_3\text{O}^+]$ bei den starken Säuren beträgt. Die Essigsäure ist bei einer Gesamtkonzentration von $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ nur zu etwa 1 % deprotoniert.

Mit wachsender Verdünnung steigt der Protolysegrad einer schwachen Säure, um bei unendlicher Verdünnung den Wert für starke Säuren zu erreichen.

vgl die pH-Werte von Säuren der Konzentration $0,001 \text{ mol l}^{-1}$:

Starke Säuren: $\text{pH} = -\log_{10} C = -\log_{10} 10^{-3} = 3$

Essigsäure: $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_S - \log_{10} C) = \frac{1}{2} \cdot (4,74 - (-3)) = 3,9$

Bei dieser größeren Verdünnung von $1/1000 \text{ mol l}^{-1}$ beträgt der Unterschied der pH-Werte nur noch ≈ 1 Einheit, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ beträgt nun bei Essigsäure $\approx 1/10$, entsprechend einer Protolyse von ≈ 10 % der Essigsäuremoleküle.

Mehrprotonige Säuren

Mehrprotonige Säuren enthalten mehr als ein dissoziierbares Wasserstoff-Atom pro Molekül, z.B. Schwefelsäure H_2SO_4 und Phosphorsäure H_3PO_4 . Sie dissoziieren schrittweise, jeder Schritt hat seine eigene Dissoziationskonstante mit

$K_{S1}, K_{S2}, \dots, K_{SN}$ bezeichnet mit der Abfolge der Zahlenwerte: $K_{S1} > K_{S2} > \dots > K_{SN}$

Das erste Proton wird am leichtesten abgegeben, die Abtrennung des zweiten Protons von dem negativ geladenen Ion geht weniger leicht und noch schwieriger wird die Abtrennung von weiteren Protonen von mehrfach geladenen Ionen.

Grundlagen der Chemie

Säuren und Basen

- Berechnung des pH-Wertes von Hydroxiden und Oxiden in Wasser

Berechnung des pH-Wertes von Hydroxiden und Oxiden in Wasser

Hydroxiden wie NaOH, KOH und $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dissoziieren in Wasser vollständig gemäß:



Eine NaOH-Lösung der Konzentration $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ enthält daher $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ OH^- -Ionen. Mit $\text{pOH} = -\log_{10}[\text{OH}^-]$ und $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ ergibt sich:

$$\text{pOH} = -\log_{10} 0,1 = 1$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 1 = 13$$

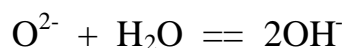
Analog für eine $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung der Konzentration $0,001 \text{ mol l}^{-1}$ wegen der Bildung von 2 OH^- -Ionen aus einer Formeleinheit:

$$[\text{OH}^-] = 0,002 \text{ mol l}^{-1}$$

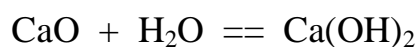
$$\text{pOH} = -\log_{10} 0,002 = 2,7$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2,7 = 11,3$$

Bei der Auflösung von Oxiden in Wasser findet die folgende Protolyse statt:



z.B. das "Löschen" (Umsetzen mit Wasser) von gebranntem Kalk:



Beim Auflösen von $0,001 \text{ mol CaO}$ in 1 l Wasser ergibt sich also eine Lösung mit dem gleichen pH-Wert wie bei der $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung.

Grundlagen der Chemie

Säuren und Basen

- Protonenübertragungen beim Lösen von Salzen

Protonenübertragungen beim Lösen von Salzen

In einer wäßrigen Lösung von NaOH liegen $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ - und OH^- -Ionen vor. Hydratisierte Kationen – vor allem Kationen mit einem Metall höherer Ladung - können aber auch als Protonendonatoren wirken, wenn sie mit Wasser als Base Protolysegleichgewichte der Art



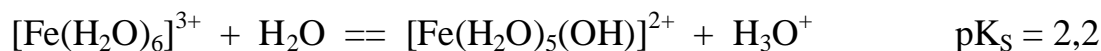
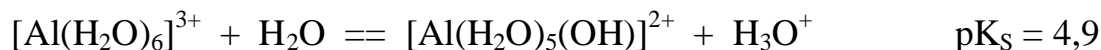
bilden. Der pH-Wert wird hierdurch erniedrigt.

1. Salze mit schwach sauer reagierendem Kation oder Anion

Salze wie AlCl_3 , FeCl_3 , NH_4Cl oder KHSO_4 dissoziieren in Wasser:



Hydratisierte K^+ - und Cl^- -Ionen sind so schwach sauer bzw. basisch, daß deren Protolyse den pH-Wert der Lösung praktisch nicht beeinflusst. Die übrigen Ionen sind in hydratisierter Form schwache Brønsted-Säuren, die entsprechend ihrem pK_S -Wert Wasser zu H_3O^+ protonieren können:



Grundlagen der Chemie

Säuren und Basen

- Protonenübertragungen beim Lösen von Salzen

Der pH-Wert der Lösungen errechnet sich auf die gleiche Weise wie bei schwachen Säuren:

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_S - \log_{10}C)$$

Für Lösungen der Konzentration $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ ergibt sich:

$$\text{AlCl}_3 \quad \text{pH} = \frac{1}{2}(4,9 - (-1)) = 3,0$$

$$\text{FeCl}_3 \quad \text{pH} = \frac{1}{2}(2,2 - (-1)) = 1,6$$

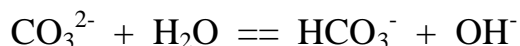
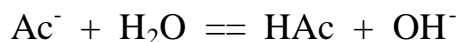
$$\text{NH}_4\text{Cl} \quad \text{pH} = \frac{1}{2}(9,2 - (-1)) = 5,1$$

$$\text{KHSO}_4 \quad \text{pH} = \frac{1}{2}(1,9 - (-1)) = 1,5$$

Die Werte für FeCl_3 und KHSO_4 sind mit einem größeren Fehler behaftet, da die pK_S -Werte schon so klein sind, daß die Näherung „schwache Säure“ nicht voll zulässig ist.

2. Salze mit schwach basisch reagierendem Anion

Lösungen von Salzen wie Natriumacetat, NaAc , oder Natriumcarbonat (Soda), Na_2CO_3 , weisen pH-Werte im basischen Bereich auf. Die folgenden Protolyse-Gleichgewichte sind dabei wichtig:



Hier können wir eine Basekonstante, analog der Säurekonstante, definieren:

$$\text{Acetat:} \quad K_B = \frac{[\text{HAc}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{Ac}^-]}$$

$$\text{Carbonat:} \quad K_B = \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]}$$

Grundlagen der Chemie

Säuren und Basen

- Protonenübertragungen beim Lösen von Salzen

Analog gilt weiter:

$$pK_B = -\log_{10}K_B$$

pK_B -Werte sind selten tabelliert, da sie aus dem pK_S -Wert der konjugierten Säure leicht errechnet werden können. Für ein konjugiertes Säure-Base-Paar HA/A^- gilt:

$$K_{S, HA} = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^-]}{[HA]}$$

$$K_{B, A^-} = \frac{[HA] \cdot [OH^-]}{[A^-]}$$

Multipliziert ergibt:

$$\begin{aligned} K_{S, HA} \cdot K_{B, A^-} &= \frac{[H_3O^+] \cdot [A^-]}{[HA]} \cdot \frac{[HA] \cdot [OH^-]}{[A^-]} \\ &= [H_3O^+] \cdot [OH^-] \\ &= K_W \end{aligned}$$

Also:

$$pK_S + pK_B = 14$$

z.B. der pK_B -Wert für Acetat:

$$pK_{B, Ac} = 14 - pK_{S, HAc} = 14 - 4,74 = 9,26$$

Der weitere Formalismus entspricht dem Vorgehen bei schwachen Säuren, wobei für schwache Base $pK_B > 0$, für starke $pK_B < 0$.

$$pOH = \frac{1}{2}(pK_B - \log_{10}C)$$

Grundlagen der Chemie

Säuren und Basen

- Protonenübertragungen beim Lösen von Salzen

z.B. pH-Wert einer Soda-Lösung der Konzentration $0,1 \text{ mol l}^{-1}$.

$$pK_{B, CO_3} = 14 - pK_{S, HCO_3} = 14 - 10,4 = 3,6$$

Das Carbonat-Ion ist mit diesem Wert eine schwache Base:

$$pOH = \frac{1}{2}(pK_B - \log_{10}C) = \frac{1}{2}(3,6 - (-1)) = 2,3$$

$$pH + pOH = 14$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 2,3 = 11,7$$

3. Neutralbasen

Die für Anionbasen entwickelten Formeln gelten auch für Neutralbasen wie Ammoniak, NH_3 .

z.B. Berechnung des pH-Wertes einer wäßrigen $0,01 \text{ mol l}^{-1}$ Ammoniak-Lösung:

$$pK_{B, NH_3} = 14 - pK_{S, NH_4} = 14 - 9,2 = 4,8$$

Dementsprechend ist Ammoniak eine schwache Base, es gilt:

$$pOH = \frac{1}{2}(pK_B - \log_{10}C) = \frac{1}{2}(4,8 - (-2)) = 3,4$$

$$pH + pOH = 14$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 3,4 = 10,6$$

Grundlagen der Chemie

Säuren und Basen

- Pufferlösungen und Indikatoren

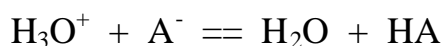
Pufferlösungen und Indikatoren

Pufferlösungen sind Gemische aus einer schwachen Säure und der konjugierten schwachen Base, HA/A⁻. Beispiele:

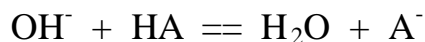
| <u>Puffergemisch</u> | <u>HA</u> | <u>A⁻</u> |
|---|---|--------------------------------|
| HAc + NaAc | HAc | Ac ⁻ |
| NaH ₂ PO ₄ + Na ₂ HPO ₄ | H ₂ PO ₄ ⁻ | HPO ₄ ²⁻ |
| NH ₄ ⁺ + NH ₃ | HNH ₃ ⁺ | NH ₃ ⁰⁻ |
| H ₂ CO ₃ + HCO ₃ ⁻ | H ₂ CO ₃ | HCO ₃ ⁻ |

Puffergemische dienen dazu, den pH-Wert einer Lösung weitgehend konstant zu halten, auch wenn Säure oder Base zugefügt wird oder wenn diese im Verlauf einer chemischen Reaktion entsteht.

Bei einem Puffergemisch werden hinzukommende H₃O⁺-Ionen die schwache Base protonieren:



und hinzukommende OH⁻-Ionen die schwache Säure deprotonieren:



Sowohl H₃O⁺- als auch OH⁻-Ionen werden vom Puffergemisch gebunden.

Der pH-Bereich, in dem ein Puffer wirksam ist, ergibt sich aus dem K_S-Wert der Säure:

$$K_S = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_S \cdot [\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_S - \log_{10} \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

Grundlagen der Chemie

Säuren und Basen

- Pufferlösungen und Indikatoren

Die größte Pufferwirkung zeigt ein 1:1-Gemisch aus Säure und konjugierter Base.

Wegen $[\text{HA}] = [\text{A}^-]$

gilt für den pH-Wert:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{pK}_S - \log_{10} \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} &&= \text{pK}_S - \log_{10} 1 \\ &&&= \text{pK}_S - 0 \end{aligned}$$

Also, $\text{pH} = \text{pK}_S$.

Wird das Verhältnis $[\text{HA}]/[\text{A}^-]$ durch Zufügung von H_3O^+ oder OH^- verändert, so ist die Änderung des pH-Wertes klein, solange der Puffer nicht erschöpft ist. In der Praxis ist der Bereich von $\text{pK}_S - 1$ bis $\text{pK}_S + 1$ der nutzbare Pufferbereich. So puffern die oben genannten Puffersysteme wirksam im Bereich von ± 1 um die folgenden pH-Werte (= pK_S -Werte der Säuren):

| | |
|---|-----|
| HAc + NaAc | 4,7 |
| $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ | 7,1 |
| $\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3$ | 9,2 |
| $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{HCO}_3^-$ | 6,5 |

Der pH-Wert eines Puffergemischs ist **nicht** von der Gesamtkonzentration der Komponenten abhängig, sondern nur vom **Verhältnis** der Konzentrationen.

Die Gesamtkonzentration bestimmt aber die **Pufferkapazität**.

Grundlagen der Chemie

Säuren und Basen

- Pufferlösungen und Indikatoren

Pufferkapazität

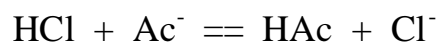
Beispiele: Zu a) 1 l reinem Wasser,

NaAc b) 1 l HAc/NaAc-Puffer mit jeweils $0,011 \text{ mol l}^{-1}$ HAc und

NaAc und c) 1 l HAc/NaAc-Puffer mit jeweils $0,11 \text{ mol l}^{-1}$ HAc und

wird jeweils 1 ml konzentrierte Salzsäure ($C = 10 \text{ mol l}^{-1}$) gegeben. Dies entspricht einer zugebenen Menge von $0,01 \text{ mol HCl}$. Wie ändern sich die pH-Werte?

Das Protolyse-Gleichgewicht liegt praktisch auf der rechten Seite:



Nach der HCl-Zugabe wird die Essigsäuremenge um $0,01 \text{ mol}$ erhöht und die Acetat-Menge um $0,01 \text{ mol}$ erniedrigt.

| | $\text{pH}_{\text{vorher}}$ | $\text{pH}_{\text{nachher}}$ | ΔpH |
|----|-----------------------------|--------------------------------------|-------------------|
| a) | 7,0 | $-\log_{10}C = 2,0$ | 5 |
| b) | 4,7 | $4,7 - \log_{10}(0,021/0,001) = 3,4$ | 1,3 |
| c) | 4,7 | $4,7 - \log_{10}(0,12/0,10) = 4,6$ | 0,1 |

Grundlagen der Chemie

Säuren und Basen

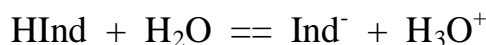
- Pufferlösungen und Indikatoren

Indikatoren

Indikatoren sind Farbstoffe, die in einem charakteristischen pH-Bereich, dem *Umschlagsbereich*, ihre Farbe verändern.

| Indikator | Umschlagsbereich | Farbe im Sauren | Farbe im Basischen |
|------------------------|-------------------------|------------------------|---------------------------|
| Lackmus | 5,0 – 8,0 | rot | blau |
| Methylrot | 4,4 – 6,2 | rot | gelb |
| Phenolphthalein | 8,2 – 10,0 | farblos | violett |

Indikatoren sind farbige schwache Säuren oder Basen, deren konjugierte Formen eine andere Farbe aufweisen.



Am Umschlagspunkt liegt ein 1:1-Gemisch der beiden Formen HInd und Ind⁻ vor. Die Puffergleichung ergibt die Beziehung zwischen dem pH-Wert des Umschlagspunktes und dem pK_S-Wert der sauren Form des Indikators:

$$\text{pH}_{\text{Ump}} = \text{pK}_{\text{S, HInd}} - \log_{10} \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]}$$

Für [HInd] = [Ind⁻] gilt:

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{S}}$$

Wie auch bei Puffern gilt, daß in einem Bereich von ± 1 um den Umschlagspunkt das Verhältnis $[\text{HInd}]/[\text{Ind}^-]$ zwischen 10 und 0,1 variiert. So ist für den Umschlagsbereich meist ein pH-Bereich von ≈ 2 angegeben.

Geschickt gewählte Mischungen von Indikatoren dienen als Universalindikatoren zur pH-Bestimmung bei unbekanntem wäßrigen Lösungen.

Grundlagen der Chemie

Säuren und Basen

- Lewis-Säuren und -Basen, Komplexverbindungen

Viele Brønsted-Basen können nicht nur eine Bindung zu H^+ aufbauen, wobei die konjugierte Säure entsteht, sondern auch zu anderen positiv geladenen Ionen; die chemische Bindung erfolgt dabei durch ein freies Elektronenpaar aus der Valenzschale der Base (dative oder koordinative Bindung). Verbindungen, die so zustande gekommen sind, nennt man Komplexverbindungen

Das Lewis-Säure-Base-Konzept ist ein Versuch, die Gemeinsamkeiten zwischen Komplexbildungsreaktion und Brønsted-Säure-Base-Reaktionen hervorzuheben. Danach ist eine Lewis-Base ein Molekül oder Ion mit einem freien Elektronenpaar in der Valenzschale. Eine Lewis-Säure ist ein Teilchen mit einer Elektronenpaarlücke und kann so eine dative Bindung einer Base annehmen.

Alle Brønsted-Basen sind auch Lewis-Basen, der wesentliche Unterschied tritt bei der Säuredefinition auf: H^+ ist ebenso wie Metallionen eine Lewis-Säure, nach Brønsted aber nur das von einer Säure abgegebene Teilchen.

Beispiele:

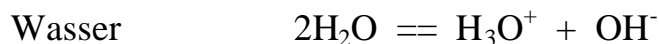
Grundlagen der Chemie

Säuren und Basen

- Lösungsmittelbezogene Säuren und Basen

Das auf Wasser bezogene Säure-Base-Konzept von Arrhenius kann auf andere Lösungsmittel erweitert werden. Hier ist die Säure eine Substanz, die in der Lösung das charakteristische Kation des Lösungsmittels bildet. Eine Base bildet das charakteristische Anion des Lösungsmittels. Bei der Reaktion einer Säure mit einer Base, der Neutralisation, entsteht das Lösungsmittel als eines der Reaktionsprodukte.

Beispiele:



| Lösungsmittel | saures Ion | basisches Ion | typische Säure | typische Base |
|--------------------------|------------------------------|---------------------------|-----------------------------------|---------------------------|
| H_2O | H_3O^+ | OH^- | HCl | NaOH |
| NH_3 | NH_4^+ | NH_2^- | NH_4Cl | NaNH_2 |
| H_2NOH | H_3NOH^+ | HNOH^- | $[\text{H}_3\text{NOH}]\text{Cl}$ | $\text{K}[\text{HNOH}]$ |
| CH_3COOH | $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$ | CH_3COO^- | HCl | CH_3COONa |
| SO_2 | SO^{2+} | SO_3^{2-} | SOCl_2 | Cs_2SO_3 |
| N_2O_4 | NO^+ | NO_3^- | NOCl | AgNO_3 |
| COCl_2 | COCl^+ | Cl^- | $[\text{COCl}]\text{AlCl}_4$ | CaCl_2 |