

Anorganische Experimentalchemie

Dr. Magdalena Rusan

Säure-Base-Chemie

04. + 05.11.2025

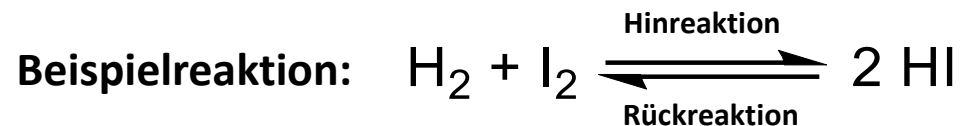
Chemisches Gleichgewicht

Chemisches Gleichgewicht

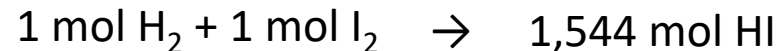
Viele chemische Reaktionen laufen nicht vollständig ab, d.h. nicht alle Edukte reagieren vollständig zu Produkten bzw. die entstandenen Produkte können in einer Rückreaktion wieder zurück reagieren.

Hinreaktion $\rightleftharpoons$ Rückreaktion

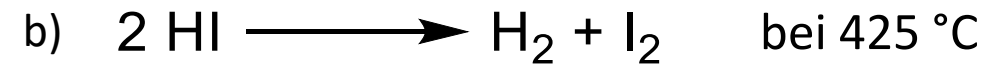
*Doppelpfeil symbolisiert
chemisches Gleichgewicht*



- Reaktion verläuft unvollständig



➔ 0,228 mol H_2 und 0,228 mol I_2 bleiben übrig,
die nicht reagiert haben.



- Zerfallsreaktion: auch nicht vollständig
- Es zerfallen so lange HI-Moleküle in H_2 - und I_2 -Moleküle bis 0,228 mol H_2 , 0,228 mol I_2 und 1,544 mol HI-Moleküle vorliegen



Chemisches Gleichgewicht

Bildungs- und Zerfallsreaktion führt zum chemischen Gleichgewicht. In diesem Zustand verändert sich die Konzentration der Reaktionsteilnehmer nicht mehr.

Aber:

Gleichgewichtszustand ist kein Ruhezustand → ständig Bildung und Zerfall von HI-Molekülen
→ nur makroskopisch ist keine Veränderung feststellbar

Gleichgewichtszustand bedeutet nicht gleich große Konzentration von Edukt und Produkt

Der Anfangszustand beeinflusst die Gleichgewichtslage nicht

Massenwirkungsgesetz

Massenwirkungsgesetz

Gleichgewichtszustand einer Reaktionsgleichung kann **quantitativ** beschrieben werden, wenn Stoffmengenkonzentrationen bzw. Partialdrücke p bei gasförmigen Stoffen, die im Gleichgewicht vorliegen, bekannt sind.

Die Gleichgewichtslage einer chemischen Reaktion wird durch das Massenwirkungsgesetz und eine **Gleichgewichtskonstante K** beschrieben.

Wenn eine chemische Reaktion stattfindet: $\mathbf{aA + bB \rightleftharpoons cC + dD}$ dann gilt:
(im geschlossenen Gefäß)

$$K_c = \frac{c(C)^c c(D)^d}{c(A)^a c(B)^b}$$

oder $K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$
(andere Schreibweise)

Äußere Bedingungen wie Temperatur und Druck müssen definiert sein!

Gleichgewichtskonstante

Konzentration

stöchiometrische Koeffizienten

Massenwirkungsgesetz



Zahlenwert der Gleichgewichtskonstanten K: Aussage über Lage des Gleichgewichts

- Die Gleichgewichtskonstante für jede Reaktion hat einen charakteristischen Wert und ist nur von der **Temperatur** abhängig.
- Durch die Gleichgewichtskonstante ist die Lage des Gleichgewichts einer Reaktion eindeutig beschrieben.
 - Wenn K sehr viel größer als 1 ist, dann läuft die Reaktion nahezu vollständig in Richtung der Produkte ab:
man sagt: „Gleichgewicht liegt auf der rechten Seite“
 - Wenn $K \approx 1$ ist, dann liegen im Gleichgewichtszustand alle Reaktionsteilnehmer (Edukte und Produkte) in vergleichbar großen Konzentrationen vor.
 - Wenn K sehr viel kleiner 1 ist, dann läuft die Reaktion praktisch nicht ab.
man sagt: „Gleichgewicht liegt auf der linken Seite“

Massenwirkungsgesetz

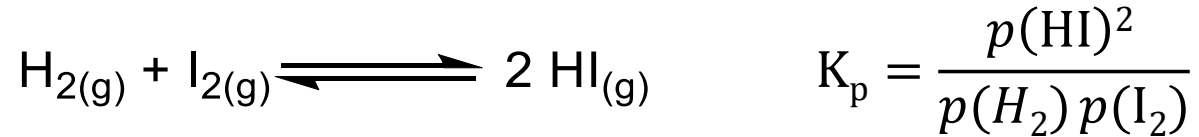


Bei gasförmigen Stoffen gilt:

$$K_p = \frac{p^c(C) p^d(D)}{p^a(A) p^b(B)}$$

p: Partialdruck

Deshalb kann man für die Reaktion auch schreiben:



H₂ ist gasförmig
I₂ als Ioddampf
HI ist gasförmig

Bei Gasreaktionen kann man Partialdrücke angeben

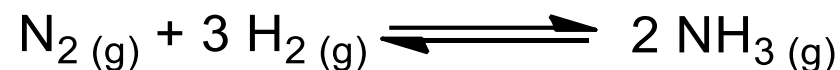
Homogene Gleichgewichte: alle an der Reaktion beteiligten Stoffe sind in derselben Phase vorhanden.

Heterogene Gleichgewichte: mehrere Phasen sind beteiligt (z.B. Flüssigkeiten + Gase)

Beispiele

Homogene Gleichgewichte:

alle Reaktionsteilnehmer sind z.B. gasförmig



$$K_p = \frac{p^2(\text{NH}_3)}{p(\text{N}_2)p^3(\text{H}_2)} \quad \text{oder} \quad K_c = \frac{c^2(\text{NH}_3)}{c(\text{N}_2)c^3(\text{H}_2)}$$

Heterogene Gleichgewichte:

Reaktionsteilnehmer sind fest und gasförmig



$$K_c = \frac{c(\text{CO}_2)}{c(\text{O}_2)}$$

s, (f): solid, (fest)

g: gas, gasförmig

l, fl: liquid, flüssig



$$K_p = \frac{p^2(\text{CO})}{p(\text{CO}_2)}$$



$$K_p = p(\text{CO}_2)$$

An der Reaktion sind feste Stoffe beteiligt
→ gleichgültig in welcher Menge → im
Massenwirkungsgesetz treten für feste,
reine Phasen keine Konzentrationsglieder
auf (Aktivität von Feststoffen = 1)

Säure-Base-Chemie

Zwei Grundtypen chemischer Reaktionen zum Ausgleich des Elektronenmangels von Verbindungen und Ionen:

Redox-Reaktionen: Elektronenübergänge

Säure-Base-Reaktionen: Elektronenpaare werden gemeinsam von einem elektronenärmeren und einem elektronenreicheren Reaktionspartner benutzt

Verschiedene Theorien zu Säure-Base-Reaktionen:

1. Arrhenius-Theorie

2. Brønsted-Theorie

3. Lewis-Säure-Base-Theorie

Gemeinsamkeiten:

Prinzip:

Säure = Mangel an negativer bzw.
Überschuss an positiver Ladung

Base = elektronenreichere Partner

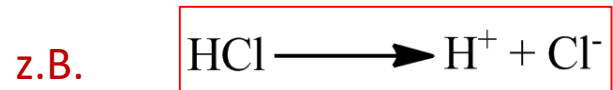
Säure-Base-Chemie



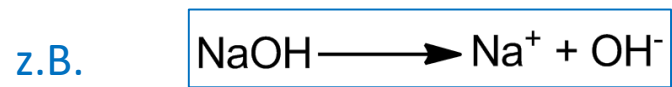
Svante Arrhenius
(1859 - 1927)

Theorie von Arrhenius:

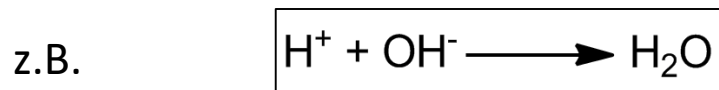
Säure: Arrhenius-Säuren dissoziieren in wässriger Lösung in Wasserstoff-Kationen (H^+) und Säurerest-Anionen.



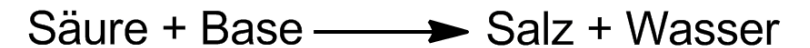
Base: Arrhenius-Basen dissoziieren in wässriger Lösung in Hydroxid-Anionen (OH^-) und Metall-Kationen.



Die Reaktion einer Säure mit einer Base heißt **Neutralisation**.



Allgemein:



→ Elektrolytcharakter von Säure- und Base-Lösungen

Probleme:

- z.B. Ammoniak (NH_3)
- nur auf Säuren und Basen in wässriger Lösung anwendbar

Säure-Base-Chemie

In dieses Konzept passen: Oxide

- Oxide, die mit H_2O Säuren bilden, nennt man Säureanhydride, z.B. CO_2 , SO_3
- Oxide, die in H_2O Hydroxide bilden, nennt man basische Oxide, z.B. Na_2O
- Säureanhydride + basische Oxide $\rightarrow$ Salze

Säure-Base-Chemie



Johannes Nicolaus Brønsted
(1879 - 1947)

Theorie von Brønsted:

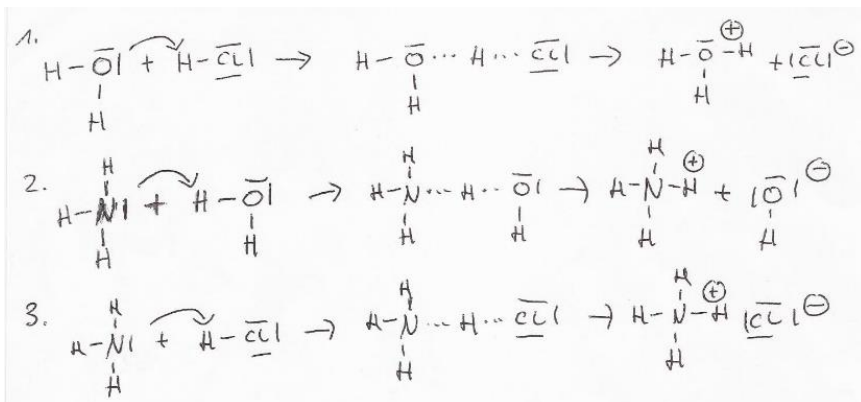
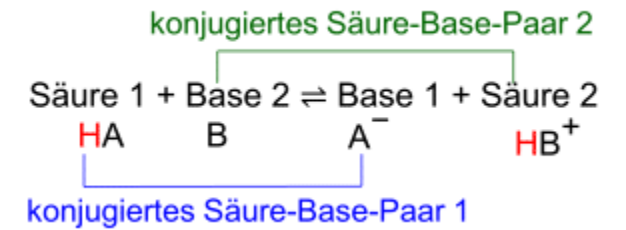
Säure: Brønsted-Säuren sind Protonendonatoren.

Base: Brønsted-Basen sind Protonenakzeptoren.

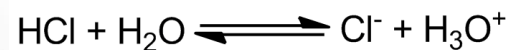
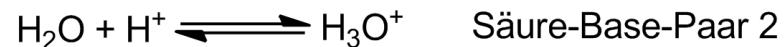
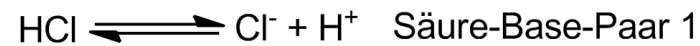
Probleme:

- Konzept nur auf Wasserstoffverbindungen anwendbar

Protonenübergangsreaktion:



z.B.



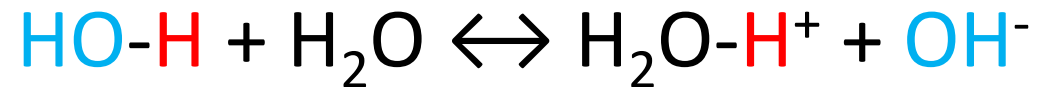
Protolyse: Proton wird von der Säure auf die Base übertragen

Zwei konjugierte Säure-Base-Paare
Stehen miteinander im Gleichgewicht.

Säure-Base-Chemie

Säure-Base-Begriff nach Brönsted und Lowry

- Eine Säure-Base-Reaktion ist eine Protonen-Übertragungsreaktion
- Dabei entsteht aus der Säure die zu ihr konjugierte Base und umgekehrt:



- Wasser überträgt ein **Proton** (auf ein anderes Wassermolekül) und wirkt damit als Säure; selbst geht es dabei in die konjugierte Base **OH⁻** über
- Diese Protonenübertragung ist eine dynamische Gleichgewichtsreaktion, für die man nach dem Massenwirkungsgesetz eine Gleichgewichtskonstante „K“ definieren kann

Säure-Base-Chemie

Oxosäuren

oder auch Sauerstoffsäuren genannt (Anorganik) wie z.B. Schwefelsäure H_2SO_4 , Phosphorsäure H_3PO_4 , Salpetersäure HNO_3



Säurestärke hängt in erster Linie von Elektronegativität von Z ab.

Wenn:

Z: Metall-Atom → geringe Elektronegativität → Elektronenpaar $\textcolor{blue}{b}$ gehört O → Verbindung ist ionisch aufgebaut
z.B. $\text{HO}^- \text{Na}^+$

Säure-Base-Chemie

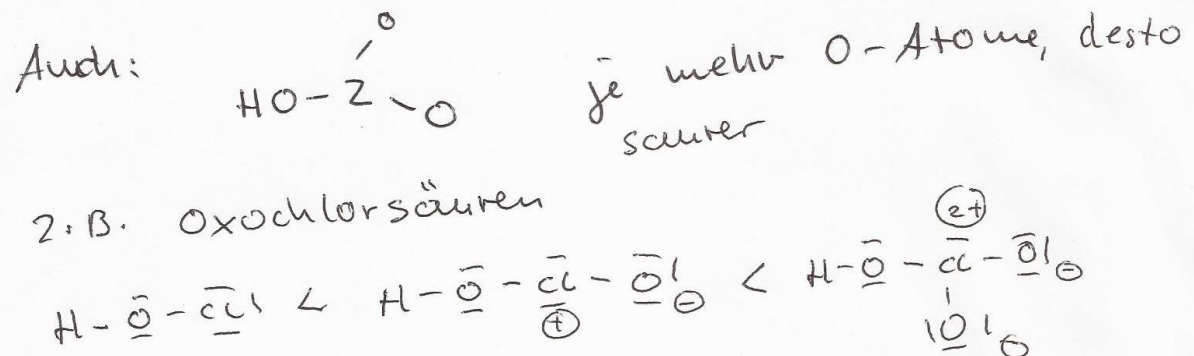
Z: Nichtmetall-Atom mit hoher Elektronegativität → Bindung **b** ist kovalent und weniger leicht spaltbar → Z-Atom teilt sich Elektronenpaar mit dem O-Atom und beansprucht somit eines seiner Elektronen

Selbst wenn das O-Atom das elektronegravere Atom ist, ist seine Elektronendichte etwas verringert → Auswirkung auf die Bindung **a**

→ O-Atom übt Elektronenzug auf die Elektronen der H-O-Bindung aus und erleichtert die Abspaltung des H^+
z.B. Hypochlorige Säure HOCl

Je elektronegativer Z, desto mehr Elektronendichte wird der H-O-Bindung entzogen, desto leichter lässt sich H^+ abspalten

$HOI < HOBr < HOCl$ Säurestärke nimmt zu



Säure-Base-Chemie



Ebenfalls:

Aussage über Säurestärke von Molekülen, in denen die H-Atome nicht am O-Atom gebunden sind

z.B. HCl und H₂S

Zwei Faktoren beeinflussen die Säurestärke:

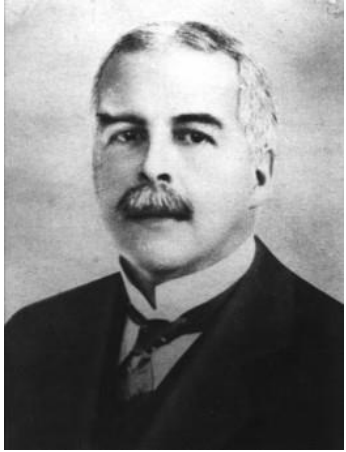
- Elektronegativität
- Atomgröße des Elements, mit dem der Wasserstoff verbunden ist

$\text{NH}_3 < \text{H}_2\text{O} < \text{HF}$ Säurestärke nimmt zu F entzieht dem H-Atom am stärksten Elektronendichte, NH₃ in H₂O Base

$\text{PH}_3 < \text{H}_2\text{S} < \text{HCl}$ Säurestärke nimmt zu PH₃ reagiert nicht mit H₂O

$\text{HF} < \text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$ H⁺ lässt sich leichter von einem großen Atom abspalten als von einem kleinen → Valenzelektronenwolke ist auf größeren Raum verteilt → H⁺ ist weniger fest gebunden

Hier ist die Elektronegativität umgekehrt, aber die Atomgröße ist von größerer Bedeutung als die Elektronegativität → innerhalb einer Periode sind die kleinen Unterschiede in den Atomgrößen unbedeutend



Gilbert Newton Lewis
(1875-1946)

Lewis-Säure-Base-Theorie

Säure: Lewis-Säuren sind Elektronenpaarakzeptoren

Base: Lewis-Basen sind Elektronenpaardonatoren

Probleme:

- Stärke von Säuren und Basen (keine Säurekonstante), qualitative Beschreibung durch HSAB-Konzept
- Amphotere Verbindungen z.B. Wasser

HSAB-Konzept: Hard and soft acids and bases = Konzept der harten und weichen Säuren und Basen.

→ Abschätzung der Stabilität und Reaktivität von Verbindungen.

harte Teilchen: hohe Ladungsdichte, kleiner Radius, kaum polarisierbar

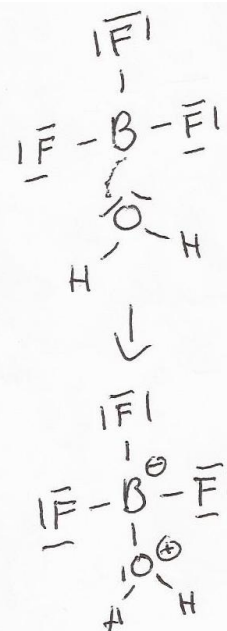
weiche Teilchen: geringe Ladungsdichte, großer Radius, leicht polarisierbar

Eine Säure-Base-Reaktion besteht in der Ausbildung einer Atombindung zwischen einer Lewis-Säure und einer Lewis-Base. Die Säure- bzw. Basenstärke hängt daher vom jeweiligen Reaktionspartner ab.

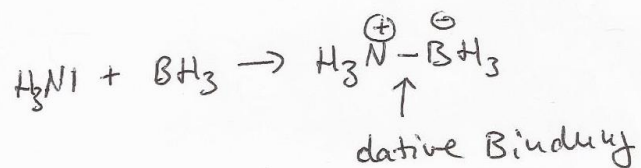
Beispiele für **Lewis Säuren**: BF_3 , AlCl_3 , CO_2 , SO_3 , SiCl_4 , PF_5 , SbCl_5 , fast alle alle Metallkationen, H^+

Beispiele für **Lewis Basen**: NH_3 , Cl^- , CN^- , N_3^- , H_2O , CO , ...

Säure-Base-Chemie



6 Valenzelektronen
 $\rightarrow 2e^-$ fehlen für Oktett



Lewis-Acidität korreliert
 mit positiver Ladungsdichte
 der Säure.

Na^+ : harte Säure, Metall-Ion

F^- : harte Base

$\rightarrow$ stabile Verbindung (im Gegensatz NaI)

oder

HF

Bindung zwischen harten Spezies $\rightarrow$ eher ionischer
 Charakter

Weiche Lewis-Base-Addukte $\rightarrow$ kovalenter Charakter

Säure-Base-Chemie

pH-Wert

Acidität einer wässrigen Lösung ist durch die Konzentration an H_3O^+ gegeben

→ in Praxis: Konzentrationsangaben übersteigen Zehnerpotenzen

→ Einführung eines logarithmischen Maßes um handlichere Werte zu erhalten

Einführung es pH-Wertes

Definition: negativer dekadischer Logarithmus der H_3O^+ - Konzentration

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

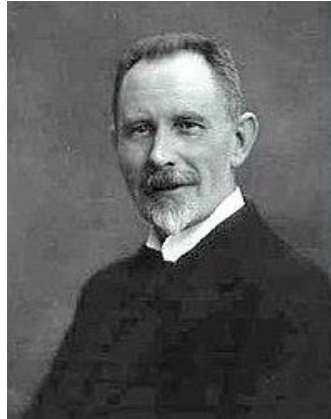
Entsprechend für die OH^- - Konzentration gilt:

$$\text{pOH} = -\lg c(\text{OH}^-)$$

Säure-Base-Chemie



$c(\text{H}_3\text{O}^+)$ in mol/l		dek. Log.	pH- Wert
1	10^0	0	0
0,1	10^{-1}	-1	1
0,001	10^{-3}	-3	3
0,00001	10^{-5}	-5	5
0,0000001	10^{-7}	-7	7
0,000000001	10^{-9}	-9	9
0,000000000001	10^{-11}	-11	11
0,0000000000000001	10^{-14}	-14	14



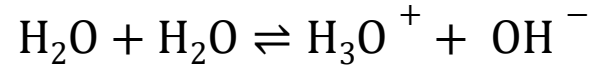
Søren Peter Lauritz Sørensen
(1868-1939)

Substanz	PH - Wert	Art
Batteriesäure	< 0	sauer
Magensäure (nüchtern)	1,0 – 1,5	
Zitronensaft	2,4	
Cola / Limonaden	2,0 – 3,0	
Essig	2,5	
Orangensaft / Apfelsaft	3,5	
Wein	4,0	
Saure Milch	4,5	
Bier	4,5 – 5,0	
Saurer Regen	< 5,0	
Kaffee	5,0	
Tee	5,5	
Hautoberfläche (Mensch)	5,5	
Regen	5,6	
Mineralwasser	6,0	sauer alkalisch
Milch	6,5	
Wasser	6,5 – 8,5	neutral
Speichel (Mensch)	6,5 . 7,4	
Reines Wasser	7,0	
Blut (Mensch)	7,4	
Meerwasser	7,5 – 8,4	
Pankreassaft (Mensch)	8,3	
Seife	9,0 – 10,0	
Haushalts-Ammoniak	11,5	
Bleichmittel	12,5	
Beton	12,6	alkalisch basisch
Natronlauge	13,5 - 14	

Säure-Base-Chemie

Autoprotolyse

H₂O kommt als Säure und Base vor



Das Protolysegleichgewicht (in reinem Wasser) ist fast vollständig auf der linken Seite.

Massenwirkungsgesetz anwenden:

für Autoprotolysegleichgewicht
des Wassers

$$\text{allgemein } K = \frac{c(\text{C})^c c(\text{D})^d}{c(\text{A})^a c(\text{B})^b}$$

$$K = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) c(\text{OH}^-)}{c(\text{H}_2\text{O})^2}$$

Da das Gleichgewicht nahezu auf der linken Seite steht, d.h. die Konzentration des nicht protolysierten Wassers praktisch der Gesamtkonzentration des Wassers entspricht

$$c(\text{H}_2\text{O}) = 55,36 \text{ mol/L}$$

→ Konzentration des undissoziierten Wassers kann als konstant angenommen werden und der Ausgangskonzentration gleichgesetzt werden

bei 25°C $\rho(\text{H}_2\text{O}) = 0,997 \text{ g/cm}^3$ $\text{cm}^3 = 1 \text{ mL}$
 $1 \text{ L} = 1000 \text{ mL}$
 $\Rightarrow 997 \text{ g in 1 L}$
 $\rho = \frac{m}{V}$
 $c = \frac{n}{V} = \frac{\frac{m}{M}}{V} = \frac{\frac{997 \text{ g}}{18,015 \text{ g/mol}}}{1 \text{ L}} = 55,36 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$
 M : molare Masse: $M(\text{H}_2\text{O}) = 18,01 \text{ g/mol}$
 n : Stoffmenge $n = \frac{m}{M}$
 m : Masse

Säure-Base-Chemie

Ionenprodukt des Wassers

$$[H_3O^+][OH^-] = K \cdot [H_2O]^2 = K_w = 1 \cdot 10^{-14} \quad \text{mit } K (25^\circ\text{C}) = 3,25 \cdot 10^{-18}$$

$$= 3,25 \cdot 10^{-18} \cdot (55,36 \text{ mol/L})^2$$

$$= 1 \cdot 10^{-14}$$

einfachheitshalber nur Zahlenwert

1. Logarithmusgesetz:

$$\log(a * b) = \log(a) + \log(b)$$

4. Logarithmusgesetz:

$$\log(\sqrt[y]{x}) = \frac{1}{y} \log(x)$$

Da für reines Wasser gilt: $[H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w}$ in reinem H_2O entstehen zu gleichen Teilen H_3O^+ und OH^-

$$\sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \quad \text{mit} \quad \text{pH} = -\lg[H_3O^+]$$

$$[H_3O^+][OH^-] = K_w$$

$$10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

$$\text{pH} = -\lg 10^{-7}$$

$$\text{pH} = 7$$

$$\text{pOH} = -\lg[OH^-] = -\lg 10^{-7} = 7$$

pH = 7 neutral

pH < 7 sauer

pH > 7 basisch (alkalisch)

In Praxis pH-Skala von 0 bis 14

Säure-Base-Chemie



Löst man Säuren (H^+ -Donatoren) in Wasser, so ist die $c(\text{H}^+) > 1 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$:

Lösung ist sauer

Löst man Basen (H^+ -Akzeptoren) in Wasser, so ist die $c(\text{OH}^-) > 1 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$:

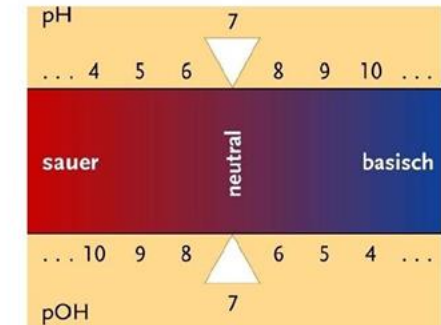
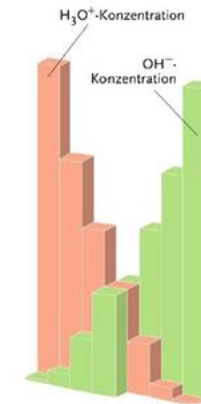
Lösung ist basisch

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]; [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \quad \text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]; [\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}}$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = -\log K_w = \text{p}K_w = 14$$



Der pH-Wert ist der negativ dekadische Logarithmus der Wasserstoffionen-Konzentration!



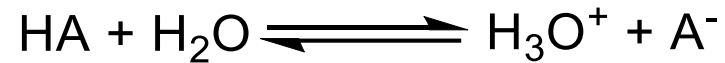
Aus Archiv

$$K_w (25^\circ \text{C}) = c(\text{H}_3\text{O}^+) \times c(\text{OH}^-) = 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$$

Das Produkt der $[\text{H}^+]$ und der $[\text{OH}^-]$ in Wasser (Ionenprodukt K_w) ist eine **Konstante**: Wenn die Konzentration der einen Ionensorte größer wird, muss die andere kleiner werden, um ein konstantes Produkt zu gewährleisten.

Säure-Base-Chemie

Säurestärke



Lage des Gleichgewichts entspricht der Stärke der Säure

Starke Säure bedeutete große Tendenz zur Deprotonierung

→ Gleichgewicht liegt mehr auf der rechten Seite als bei einer schwächeren Säure

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

[HA]

Konzentration an nicht dissoziierter Säure

[H₃O⁺]

Oxoniumionenkonzentration

[A⁻]

Konzentration der Säureanionen

[H₂O]

Konzentration Wasser

bei verdünnten Lösungen → Konzentration von H₂O konstant

wässrige Säure- bzw. Basenlösungen gelten als verdünnt, wenn Konzentration ≤ 1 mol/L

Säure-Base-Chemie

Säurestärke K_s

$$K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_s = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

K_s Werte häufig sehr groß, daher negativer dekadischer Logarithmus:

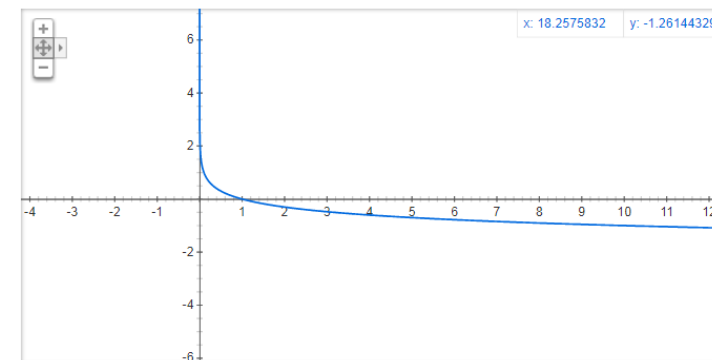
$$\text{p}K_s = -\lg K_s$$

Bsp.: $K_s = 10 \rightarrow \text{p}K_s = -1$, $K_s = 1000 \rightarrow \text{p}K_s = -3$

starke Säuren: rechte Seite des
Protolysegleichgewichtes überwiegt $\rightarrow$ Zähler
größer als Nenner $\rightarrow K_s > 1 \rightarrow \text{p}K_s < 0$

je schwächer die Säure, desto größer ihr $\text{p}K_s$ -Wert
schwache Säuren: $K_s < 1 \rightarrow \text{p}K_s > 0$ weil Nenner
größer als Zähler im Massenwirkungsgesetz

Grafik für $-\log(x)$



Säure-Base-Chemie



Tab. 32 Protochemische „Spannungsreihe“ einiger Säure-Base-Systeme (Wasser 25°C).

Säure	⇌ Base	+ H ⁺	pK _s
HClO ₄	⇌ ClO ₄ ⁻	+ H ⁺	~ -10
HCl	⇌ Cl ⁻	+ H ⁺	- 7.0
H ₂ SO ₄	⇌ HSO ₄ ⁻	+ H ⁺	- 3.0
H ₄ PO ₄ ⁺	⇌ H ₃ PO ₄	+ H ⁺	~ - 3
HClO ₃	⇌ ClO ₃ ⁻	+ H ⁺	- 2.7
HNO ₃	⇌ NO ₃ ⁻	+ H ⁺	- 1.37
H₃O⁺	⇌ H₂O	+ H⁺	± 0^{a)}
SO ₃ + H ₂ O	⇌ HSO ₃ ⁻	+ H ⁺	+ 1.90
HSO ₄ ⁻	⇌ SO ₄ ²⁻	+ H ⁺	+ 1.96
H ₃ PO ₄	⇌ H ₂ PO ₄ ⁻	+ H ⁺	+ 2.161
[Fe(OH ₂) ₆] ³⁺	⇌ [Fe(OH ₂) ₅ (OH)] ²⁺	+ H ⁺	+ 2.46
HF	⇌ F ⁻	+ H ⁺	+ 3.17
HAc	⇌ Ac ⁻	+ H ⁺	+ 4.75
[Al(OH ₂) ₆] ³⁺	⇌ [Al(OH ₂) ₅ (OH)] ²⁺	+ H ⁺	+ 4.97
CO ₂ + H ₂ O	⇌ HCO ₃ ⁻	+ H ⁺	+ 6.35
[Fe(OH ₂) ₆] ²⁺	⇌ [Fe(OH ₂) ₅ (OH)] ⁺	+ H ⁺	+ 6.74
H ₂ S	⇌ HS ⁻	+ H ⁺	+ 6.99
HSO ₃ ⁻	⇌ SO ₃ ²⁻	+ H ⁺	+ 7.20
H ₂ PO ₄ ⁻	⇌ HPO ₄ ²⁻	+ H ⁺	+ 7.207
HClO	⇌ ClO ⁻	+ H ⁺	+ 7.537
HCN	⇌ CN ⁻	+ H ⁺	+ 9.21
NH ₄ ⁺	⇌ NH ₃	+ H ⁺	+ 9.25
[Zn(OH ₂) ₆] ²⁺	⇌ [Zn(OH ₂) ₅ (OH)] ⁺	+ H ⁺	+ 8.96
HCO ₃ ⁻	⇌ CO ₃ ²⁻	+ H ⁺	+ 10.33
H ₂ O ₂	⇌ HO ₂ ⁻	+ H ⁺	+ 11.65
HPO ₄ ²⁻	⇌ PO ₄ ³⁻	+ H ⁺	+ 12.325
HS ⁻	⇌ S ²⁻	+ H ⁺	+ 12.89
H₂O	⇌ OH⁻	+ H⁺	+ 14.00^{a)}
NH ₃	⇌ NH ₂ ⁻	+ H ⁺	+ 23
OH ⁻	⇌ O ²⁻	+ H ⁺	+ 29
H ₂	⇌ H ⁻	+ H ⁺	+ 39

Holleman, Wiberg, Lehrbuch
der Anorganischen Chemie,
102. Auflage

pK_s-Werte

pK _s -Werte einiger Säure-Base-Paare bei 25°C (pK _s = - lg K _s)			
Säure	Base	pK _s	
HClO ₄	ClO ₄ ⁻	-10	
HCl	Cl ⁻	- 7	
H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻	- 3,9	
H ₃ O ⁺	H ₂ O	- 1,74	
HNO ₃	NO ₃ ⁻	- 1,37	
HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	+ 1,96	
H ₂ SO ₃	HSO ₃ ⁻	+ 1,90	
H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	+ 2,16	
[Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺	[Fe(OH)(H ₂ O) ₅] ²⁺	+ 2,46	
HF	F ⁻	+ 3,18	
CH ₃ COOH	CH ₃ COO ⁻	+ 4,75	
[Al(H ₂ O) ₆] ³⁺	[Al(OH)(H ₂ O) ₅] ²⁺	+ 4,97	
CO ₂ + H ₂ O	HCO ₃ ⁻	+ 6,35	
[Fe(H ₂ O) ₆] ²⁺	[Fe(H ₂ O) ₅ OH] ⁺	+ 6,74	
H ₂ S	HS ⁻	+ 6,99	
HSO ₃ ⁻	SO ₃ ²⁻	+ 7,20	
H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻	+ 7,21	
[Zn(H ₂ O) ₆] ²⁺	[Zn(H ₂ O) ₅ OH] ⁺	+ 8,96	
HCN	CN ⁻	+ 9,21	
NH ₄ ⁺	NH ₃	+ 9,25	
HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	+10,33	
H ₂ O ₂	HO ₂ ⁻	+11,65	
HPO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	+12,32	
HS ⁻	S ²⁻	+12,89	
H ₂ O	OH ⁻	+15,74	
OH ⁻	O ²⁻	+29	

Stärke der
Säure nimmt
zu
↑

↓
Stärke der
Base nimmt
zu

Internettabelle

a) Die Konzentration des Wassers (55.3 mol/l) ist als Konstante im pK_s-Wert mit enthalten (ist dies nicht der Fall, so gilt: K_s = [H₃O⁺][OH⁻]/[H₂O] = 10^{-15.9} [mol/l]).

Säure-Base-Chemie



Quelle: Prof. Ivanovic-Burmazovic

Säure	Formel	K_s	pK_s
Perchlorsäure	HClO_4	$= 10^{10}$	$= -10$
Chlorwasserstoffsäure	HCl	$= 10^6$	$= -6$
Hydroniumion	H_3O^+	1.00	0.00
Hydrosulfation	HSO_4^-	1.2×10^{-2}	1.92
Phosphorsäure	H_3PO_4	7.5×10^{-3}	2.12
Fluorwasserstoffsäure	HF	3.5×10^{-4}	3.45
Essigsäure	CH_3COOH	1.78×10^{-5}	4.74
Aluminiumion (hydrat.)	$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	7.2×10^{-6}	5.14
Hydrosulfition	HSO_3^-	1.1×10^{-7}	6.96
Hypochlorige Säure	HClO	3.1×10^{-8}	7.51
Ammoniumion	NH_4^+	5.6×10^{-10}	9.25
Hydrogenphosphation	HPO_4^{2-}	2.1×10^{-13}	12.68
Hydrosulfition	HS^-	1.3×10^{-13}	12.88
Wasser	H_2O	1.00×10^{-14}	14.00
Methanol	CH_3OH	2.9×10^{-16}	15.54
Ammoniak	NH_3	$= 10^{-35}$	$= 35$

pK_s nimmt ab, d.h. Säurestärke
nimmt zu!

$pK_s < 0$
Starke Säure

$0 < pK_s < 4$
Mittelstarke Säure

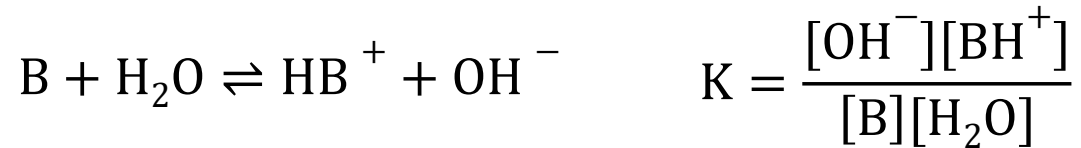
$pK_s > 4$
Schwache Säure

(Die entsprechende Einteilung gilt für Basen)

Aus Archiv

Säure-Base-Chemie

Basenkonstante K_B

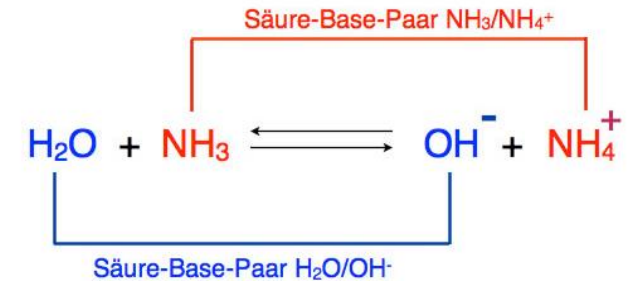
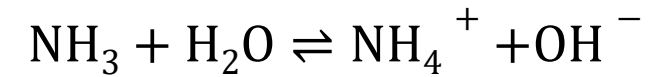


$$K \cdot [H_2O] = K_B = \frac{[OH^-][BH^+]}{[B]}$$

Analog

$$pK_B = -\lg K_B$$

z.B. Neutralbase NH_3



$$K_S \cdot K_B = 10^{-14}$$

$$pK_S + pK_B = pK_W = 14$$

$$pK_B(NH_3) = 14 - pK_S(NH_4^+)$$

Säure-Base-Chemie



Quelle: Prof. Ivanovic-Burmazovic

Wegen $K_S K_B = K_W$ gilt:

Je größer K_S für eine Säure (Säurestärke groß), desto kleiner wird K_B der konjugierten Base (Basenstärke klein).

Säure	/	konjugierte Base
Essigsäure	/	Acetat
Hypochlorige Säure	/	Hypochlorit

$K_S(\text{Essigsäure}) = 1,8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ($\text{p}K_S = 4,7$)

$K_S(\text{Hypochlorige Säure}) = 3,2 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ ($\text{p}K_S = 7,5$)



$K_B(\text{Acetat}) = 5,6 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$ ($\text{p}K_B = 9,3$)

$K_B(\text{Hypochlorit}) = 3,1 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ ($\text{p}K_B = 6,5$)

Säurestärke nimmt zu

Basenstärke nimmt ab

Je schwächer die Säure, desto stärker die korrespondierende Base!

Säure-Base-Chemie

pH-Werte starker Säuren

z.B. HCl, H₂SO₄, HClO₄ $pK_s < 0$

Protolysegleichgewicht starker Säuren liegt praktisch vollständig auf der rechten Seite des Massenwirkungsgesetzes, da nahezu alle Säuremoleküle H₂O zu H₃O⁺ protonieren.

→ Konzentration von H₃O⁺ ist gleich der Ausgangskonzentration c_0 der Säure

$$pH = -\lg[H_3O^+] = -\lg[HA] = -\lg c_0$$

Analog gilt für starke Basen: $pOH = -\lg[OH^-] = -\lg[Base] = -\lg c_0$

Starke Säuren

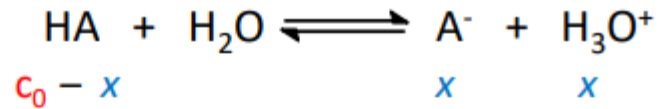
$$pK_s < 0$$

$$[H_3O]^+ = [A^-] = [HA_0]$$

Säure-Base-Chemie

pH-Werte mittelstarker Säuren

z.B. HF



$$K_S = \frac{c(\text{A}^-) \times c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{HA})} = \frac{c(\text{A}^-) \times c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c_0(\text{HA}) - c(\text{H}_3\text{O}^+)} = \frac{x^2}{c_0 - x}$$

p-q-Formel

$$x^2 + p \cdot x + q = 0$$

$$x_{1/2} = -\frac{p}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{p}{2}\right)^2 - q}$$

Mitternachtsformel

$$a \cdot x^2 + b \cdot x + c = 0$$

$$x_{1,2} = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4 \cdot a \cdot c}}{2 \cdot a}$$



$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = -1/2 \times K_S + \sqrt{\frac{1}{4} \times K_S^2 + K_S \times c_0}$$

Bzw. für mittelstarke Basen

$$c(\text{OH}^-) = -1/2 \times K_B + \sqrt{\frac{1}{4} \times K_B^2 + K_B \times c_0}$$

p-q-Formel anwenden:

$$K_S \cdot (c_0 - x) = x^2$$

$$K_S \cdot c_0 - K_S \cdot x = x^2$$

$$x^2 + K_S \cdot x - K_S \cdot c_0 = 0$$

$\downarrow$ $\quad$ $\underbrace{\hspace{1cm}}$
 p q

$$x = -\frac{K_S}{2} + \sqrt{\left(\frac{K_S}{2}\right)^2 + K_S \cdot c_0}$$

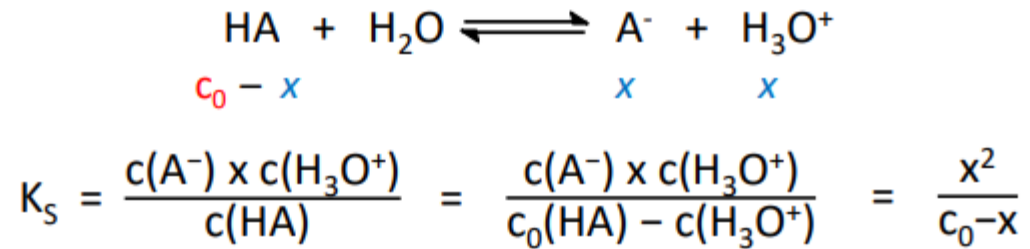
$$\rightarrow x = -\frac{1}{2} K_S + \sqrt{\frac{1}{4} K_S^2 + K_S \cdot c_0}$$

Säure-Base-Chemie

pH-Werte schwacher Säuren

z.B. Essigsäure CH_3COOH $\text{p}K_s > 0$

Protolysegleichgewicht schwacher Säuren liegt weitestgehend auf der linken Seite des Massenwirkungsgesetzes.



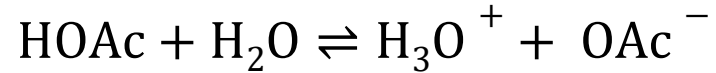
Näherung

$$x = c(\text{H}_3\text{O}^+) = c(\text{A}^-)$$

$$c_0 \gg c(\text{H}_3\text{O}^+) \text{ somit } c(\text{HA}) \approx c_0$$

$$\begin{aligned}
 K_s &= \frac{c(\text{A}^-) \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c_0} \quad \text{mit } c(\text{A}^-) = c(\text{H}_3\text{O}^+) \\
 K_s \cdot c_0 &= c^2(\text{H}_3\text{O}^+) \\
 c(\text{H}_3\text{O}^+) &= \sqrt{K_s \cdot c_0}
 \end{aligned}$$

Säure-Base-Chemie



$$K_s = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OAc}^-]}{[\text{HOAc}]} \quad c(\text{H}_2\text{O}) = \text{konstant}$$

CH_3COOH : Essigsäure HOAc

CH_3COO^- : Acetat-Ion OAc^-

Da aus einem Molekül HOAc ein H_3O^+ -Ion und ein OAc^- -Ion entstehen

→ Konzentration beider Ionen gleich groß $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OAc}^-]$

$$K_s = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{HOAc}]}$$

Wegen der kleinen Säurekonstante bzw. des Gleichgewichts, das auf der linken Seite liegt:

$$[\text{HOAc}] \approx c_0(\text{HOAc})$$

$$\rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = [\text{HOAc}] \cdot K_s$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = c_0(\text{HOAc}) \cdot K_s$$

C_0 : Anfangskonzentration der Säure

$[\text{HOAc}]$: Konzentration der Säure, die noch nach der Dissoziation vorhanden ist

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{c_0(\text{HOAc})K_s} = (c_0(\text{HOAc}) \cdot K_s)^{1/2}$$

Schwache Säuren

- $\text{p}K_s > 0$
- $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-]$
- $[\text{HA}] = [\text{HA}_0]$

Säure-Base-Chemie



Logarithmieren (mit -lg):

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_s - \frac{1}{2} \lg c_0$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_s - \lg c_0)$$

c_0 entspricht $c(\text{HA})$

1. Logarithmusgesetz:

$$\log(a * b) = \log(a) + \log(b)$$

4. Logarithmusgesetz:

$$\log(\sqrt[y]{x}) = \frac{1}{y} \log(x)$$

Definitionen aus Holleman, Wiberg:

- Überaus starke Säuren: $\text{pK}_s < -3,5$
- Sehr stark: $-3,5 < \text{pK}_s < 0$
- Stark: $\text{pK}_s \sim 0$
- Mittelstark: $0 < \text{pK}_s < 3,5$
- Schwach: $3,5 < \text{pK}_s < 10,5$
- Sehr schwach: $10,5 < \text{pK}_s < 17,5$
- Überaus schwach: $\text{pK}_s > 17,5$

Für schwache Basen gilt:

analog:

$$\text{pOH} = \frac{1}{2} (\text{pKB} - \lg c_0)$$

$\text{pK}_B < 0$ starke Basen

$\text{pK}_B > 0$ schwache Basen

Säure-Base-Chemie

Dissoziationsgrad

Der **Dissoziationsgrad** α bzw. Protolysegrad gibt das Verhältnis der durch Dissoziation gelösten Säure- bzw. Base-Teilchen zur Gesamtkonzentration der Säure-/Base-Teilchen der Lösung an. α kann Werte von 0 bis 1 (100% Protolyse) annehmen.

→ Ausmaß einer protolytischen Reaktion, bzw. Anteil Säure, der in einer Reaktion mit H_2O zur korrespondierenden Base umgewandelt wurde

$$\alpha = \frac{\text{Konzentration der protolysierten HA-Moleküle}}{\text{Konzentration der HA-Moleküle vor der Protolyse}}$$

$$\alpha = \frac{c_0 - [\text{HA}]}{c_0} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c_0} = \frac{[\text{A}^-]}{c_0} \quad \text{Für einwertige Säure: } [\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] \quad \text{umstellen: } [\text{H}_3\text{O}^+] = \alpha \cdot c_0$$
$$[\text{A}^-] = \alpha \cdot c_0$$

$$K_s = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{\alpha \cdot c_0 \cdot \alpha \cdot c_0}{c_0 - \alpha \cdot c_0} = \frac{\alpha^2 \cdot c_0^2}{c_0 - \alpha \cdot c_0} = c_0 \frac{\alpha^2}{1 - \alpha}$$

für schwache Säuren gilt $\alpha \ll 1$: $K_s = c_0 \cdot \alpha^2 \rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{K_s}{c_0}}$

**Ostwaldsches
Verdünnungsgesetz (für
schwache Säuren)**

Protolysegrad einer schwachen Säure steigt mit abnehmender Konzentration der Säure!

Säure-Base-Chemie

Der Dissoziationsgrad α gibt an, wie groß der Prozentsatz an dissoziierten Teilchen ist

- Starke Säuren und Basen (starke Elektrolyte) dissoziieren vollständig (100 %) in $\alpha = 1$ Wasser (z.B. HCl, NaOH)
- Schwache Säuren und Basen sind nur zum Teil in Wasser dissoziiert (z.B. NH_3 , CH_3COOH) $\alpha < 1$

c_0 ... Ausgangskonzentration der Säure

c ... Konzentration im Gleichgewicht

$$\alpha = c(\text{A}^-)/c_0$$

dissoziierte Spezies: $c(\text{A}^-) = c(\text{H}_3\text{O}^+) = \alpha c_0$

$$K_s = \frac{c(\text{A}^-) \times c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{HA})} = \frac{\alpha^2 \times c_0^2}{(1 - \alpha) \times c_0} = \frac{\alpha^2 \times c_0}{(1 - \alpha)}$$

nicht dissoziierte Spezies: $c = (1 - \alpha)c_0$

Ostwaldsches Verdünnungsgesetz:
bei niedriger Konzentration steigt α

$$K_s / c_0 = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)}$$

Säure-Base-Chemie



Dissoziationsgrad α als Funktion der Konzentration

Quelle: Prof. Ivanovic-Burmazovic

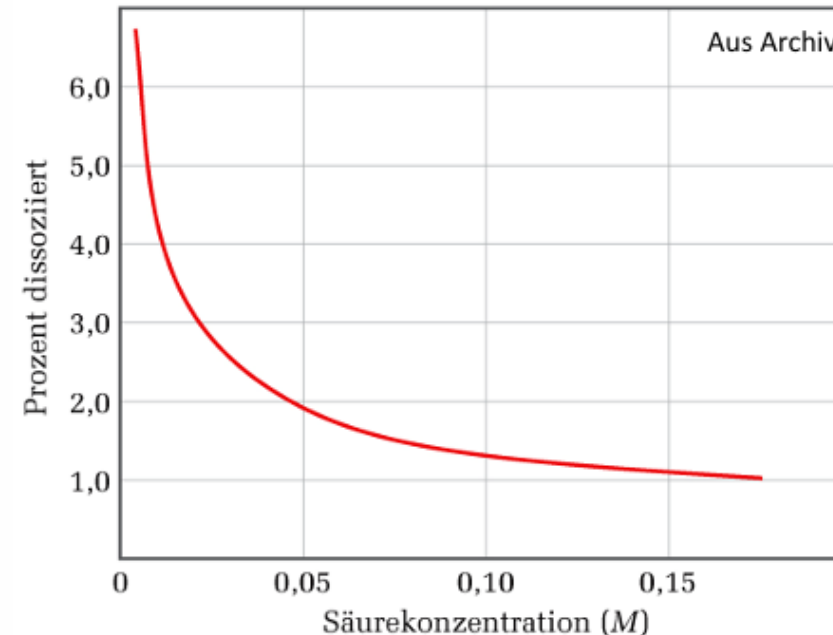


$$K_S = \frac{c(\text{H}^+) \times c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} \quad K_S(\text{Essigsäure}) = 1,8 \times 10^{-5}$$

c_0 / mol/l	α
0,1	0,013 (1,3 %)
10^{-4}	0,344 (34,4 %)
10^{-6}	0,952 (95,2 %)
10^{-9}	1 (100%)

auch schwache Elektrolyte sind bei hoher Verdünnung praktisch vollständig dissoziiert

Ostwaldsches Verdünnungsgesetz:
bei niedriger Konzentration steigt α



Säure-Base-Chemie



pH-Wert einer starken Säure: komplett dissoziiert, $\alpha = 1 \rightarrow [H^+] = c(H_3O^+) = \alpha c_0 = c_0$

z.B. 0,001 mol/L HCl $[H^+] = 0,001 \text{ mol/L} \rightarrow \text{pH} = -\log 0,001 = 3$

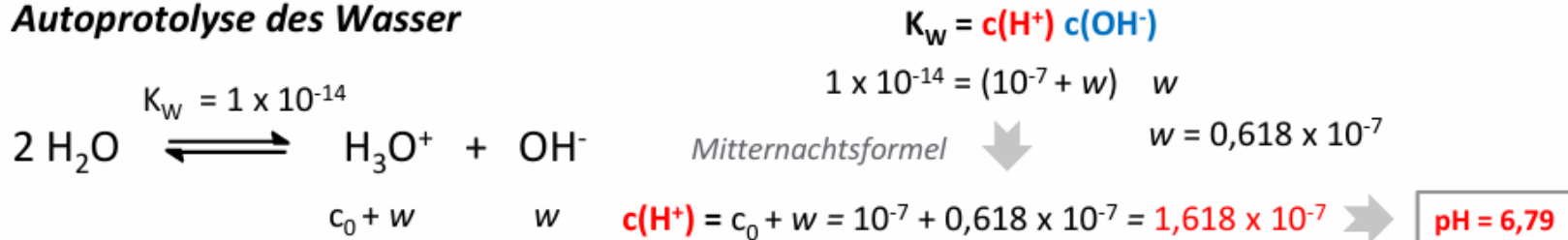
pH-Wert einer starken Base: komplett dissoziiert

z.B. 0,001 mol/L NaOH $[OH^-] = 0,001 \text{ mol/L}$ $\text{pOH} = -\log 0,001 = 3$;
 $\text{pOH} + \text{pH} = 14$
pH = 14 - 3 = 11

Autoprotolyse des Wasser wird durch hohe $[H^+]$ oder $[OH^-]$ unterdrückt und muss nicht berücksichtigt werden

$c_0 = 10^{-7} \text{ mol/L HCl} \xrightarrow{\text{falsch}} \text{pH} = 7$ bei sehr kleinen c_0 muss man Autoprotolyse des Wassers berücksichtigen

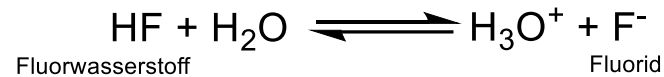
Autoprotolyse des Wasser



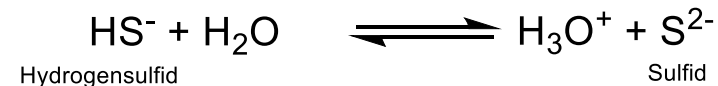
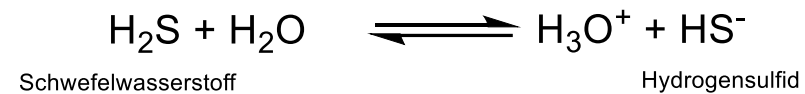
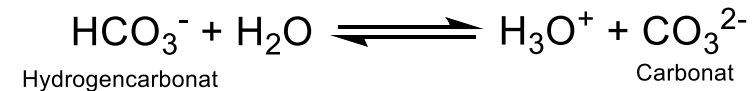
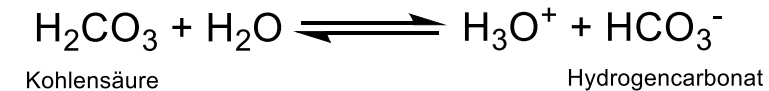
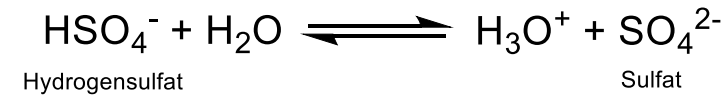
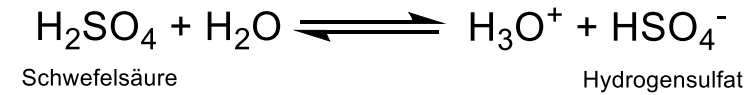
Säure-Base-Chemie

Mehrprotonige Säuren

Einprotonige Säuren



Zweiprotonige Säuren

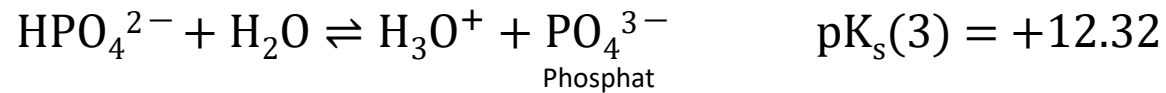


Säure-Base-Chemie



Dreiprotonige Säuren

z.B. Phosphorsäure H_3PO_4



Für Protonen mehrprotoniger Säuren ist die Tendenz der Abgabe verschieden groß.

→ für die einzelnen Protolyseschritte mehrprotoniger Säuren gilt:

$$K_s(1) > K_s(2) > K_s(3) \quad \text{bzw.} \quad \text{pK}_s(1) < \text{pK}_s(2) < \text{pK}_s(3)$$

da H^+ leichter aus einem neutralen Molekül abspaltbar ist als aus einem negativ geladenen Ion

Für Gesamtreaktion mehrprotoniger Säuren gilt:

$$K_s(\text{ges}) = K_s(1) \cdot K_s(2) \cdot K_s(3) \quad \text{bzw.} \quad \text{pK}_s(\text{ges}) = \text{pK}_s(1) + \text{pK}_s(2) + \text{pK}_s(3)$$

Säure-Base-Chemie



Quelle: Prof. Ivanovic-Burmazovic

pH-Wert einer mehrprotonigen Säure (z.B. H_2SO_4)

Kombination starke/mittelstarke Säure

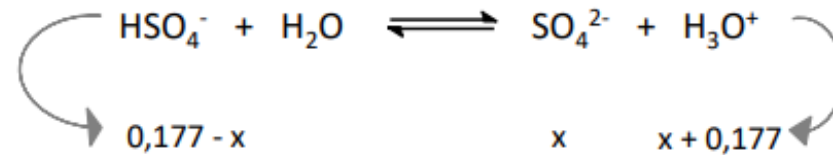
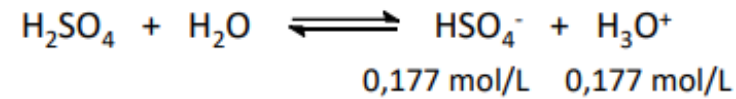
$$\text{p}K_{\text{S}1} = -3 \quad \text{p}K_{\text{S}2} = 2$$

Effekt der 2. Dissoziationsstufe auf pH der H_2SO_4 Lösungen ist **von c_0 abhängig**

- **höhere Konz.** $c_0 = 0,177 \text{ mol/L}$

1. Dissoziationsstufe **vollständig**

$$[\text{H}^+] = 0,177 \text{ mol/L} \Rightarrow \boxed{\text{pH} = 0,75}$$



2. Dissoziationsstufe wird durch 1. beeinflusst

$$K_{\text{S}2} = \frac{c(\text{SO}_4^{2-}) \times c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{HSO}_4^-)} = \frac{x(x + 0,177)}{(0,177 - x)} \quad x = 0,009 \text{ mol/L}$$

$$c_{1+2}(\text{H}^+) = c_0 + x = 0,177 \text{ mol/L} + 0,009 \text{ mol/L} = 0,186 \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log c_{1+2}(\text{H}^+) = -\log(0,186 \text{ mol/L}) = \boxed{0,73}$$

H_3O^+ Ionen aus dem 2. Protolyse-Schritt beeinflussen den pH-Wert kaum, wenn H_2SO_4 in höherer Konzentration vorliegt !

Säure-Base-Chemie



Quelle: Prof. Ivanovic-Burmazovic

pH-Wert einer mehrprotonigen Säure (z.B. H_2SO_4)

Kombination starke/mittelstarke Säure

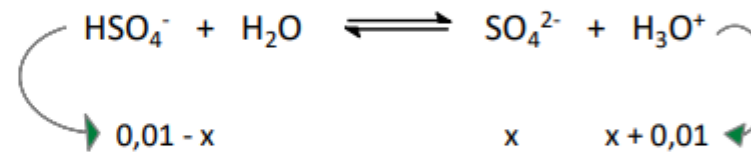
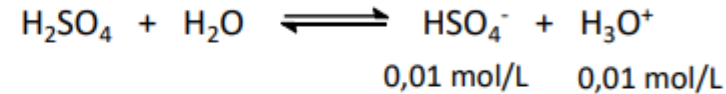
$$\text{p}K_{\text{S1}} = -3 \quad \text{p}K_{\text{S2}} = 2$$

Effekt der 2. Dissoziationsstufe auf pH der H_2SO_4 Lösungen ist **von c_0 abhängig**

- **niedrigere Konz.** $c_0 = 0,01 \text{ mol/L}$

1. Dissoziationsstufe **vollständig**

$$[\text{H}^+] = 0,01 \text{ mol/L} \Rightarrow \boxed{\text{pH} = 2}$$



2. Dissoziationsstufe wird durch 1. beeinflusst

$$K_{\text{S2}} = \frac{c(\text{SO}_4^{2-}) \times c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{HSO}_4^-)} = \frac{x(x + 0,01)}{(0,01 - x)} \quad x = 0,0041 \text{ mol/L}$$

$$c_{1+2}(\text{H}^+) = c_0 + x = 0,01 \text{ mol/L} + 0,0041 \text{ mol/L} = 0,0141 \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log c_{1+2}(\text{H}^+) = -\log(0,0141 \text{ mol/L}) = \boxed{1,85}$$

H_3O^+ Ionen aus dem 2. Protolyse-Schritt beeinflussen den pH-Wert stärker, wenn H_2SO_4 in niedrigerer Konzentration vorliegt !!

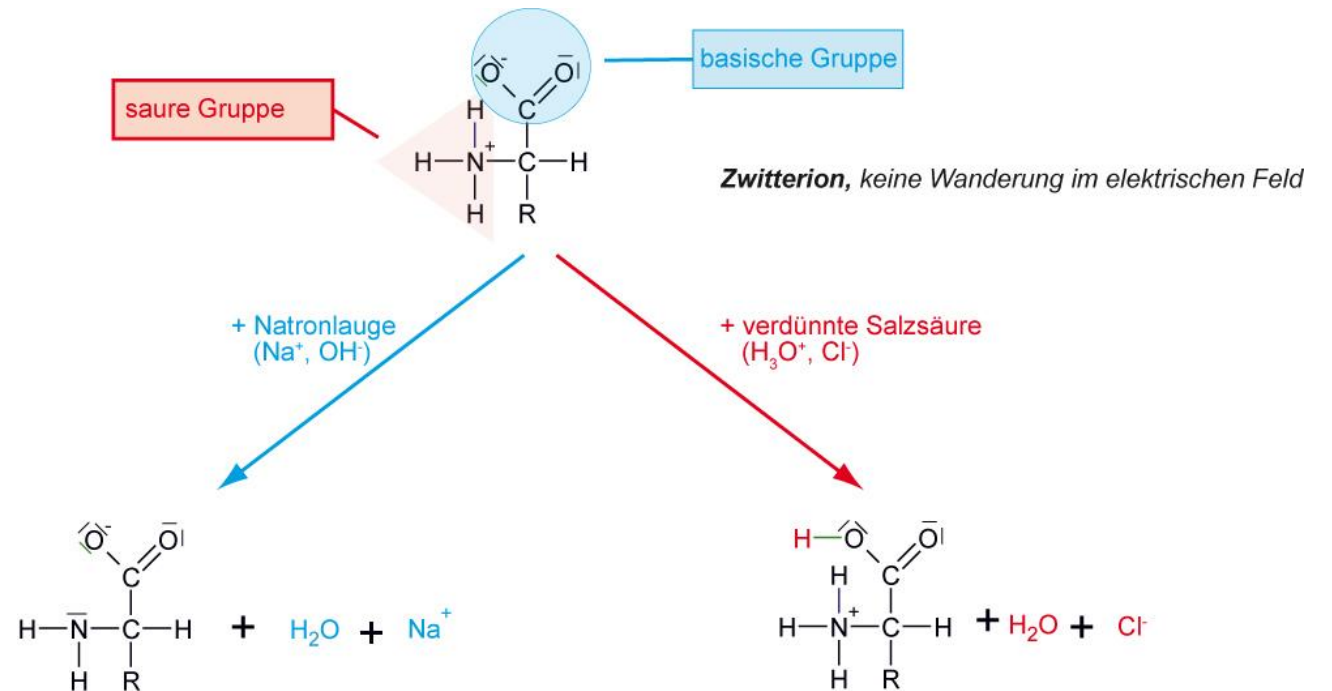
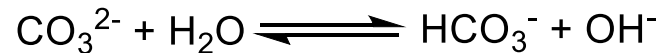
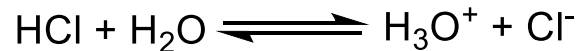
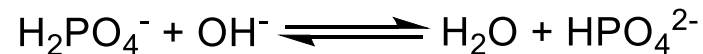
Säure-Base-Chemie

Ampholyte

Manche Verbindungen oder Ionen, sogenannte **Ampholyte**, können sowohl Protonen aufnehmen als auch abgeben, je nachdem, ob ein stärkerer Protonendonator oder Protonenakzeptor anwesend ist.

Einfache Beispiele: HSO_4^- , NH_3 , H_2O , Aminosäuren, ...

Beispiele für Ampholyte sind HSO_4^- , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-}



Säure-Base-Chemie

Nivellierender Effekt

In Wasser ist die stärkste Säure das Oxonium-Ion H_3O^+ , die stärkste Base das Hydroxid-Ion OH^- .

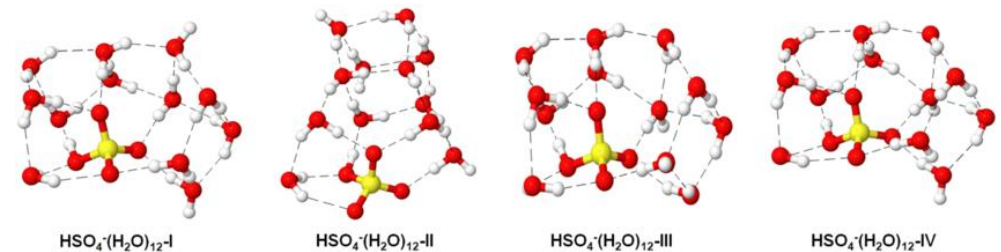
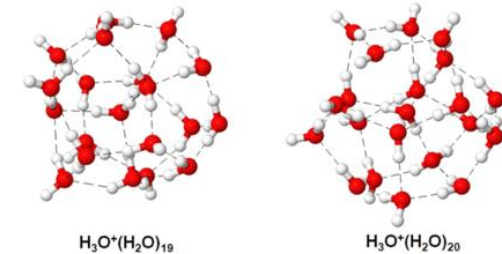
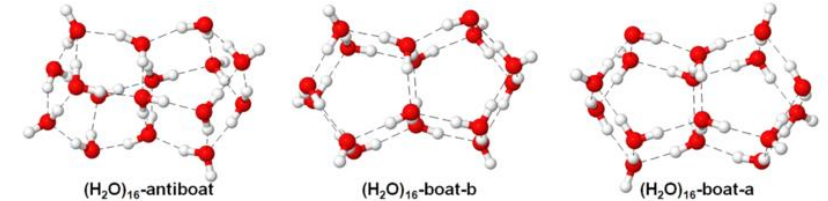
Dementsprechend sind alle sehr starken Säuren und Basen in Wasser gleich stark! Das Wasser übt daher einen **nivellierenden Effekt** aus.

Sinnvolle pH-Werte in Wasser sind nur von 0 bis 14.

→ Messung von sehr starken Säuren in sauren Lösemitteln (z.B. Essigsäure)

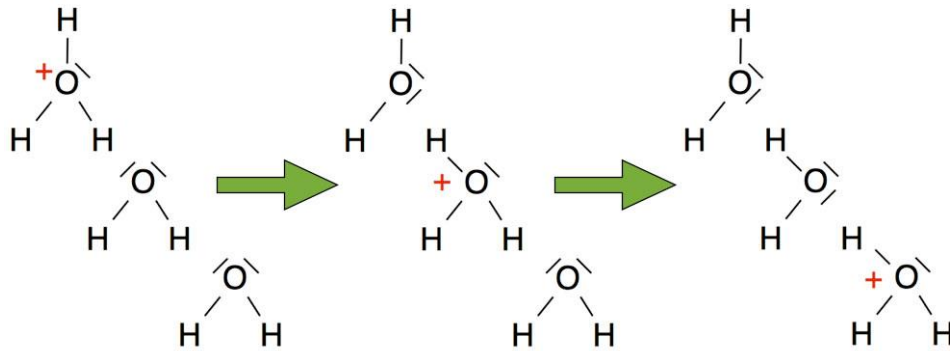
→ Messung von sehr starken Basen in basischen Lösemitteln (z.B. DMSO)

Optimized geometries for three isomers of $(\text{H}_2\text{O})_{16}$ cluster, protonated water clusters of $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_{19}$ and $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_{20}$, and four isomers of $\text{HSO}_4^-(\text{H}_2\text{O})_{12}$ cluster.



Säure-Base-Chemie

Der Grotthus-Mechanismus



Beweglichkeit von Protonen in Wasser

Protonen verweilen mit einer typischen Halbwertszeit von 1 - 4 ps (1 ps = 10^{-12} s) an einem Ende einer Wasserstoffbrücke.

Geschwindigkeitskonstanten von Protonenübergangsreaktionen in wässriger Lösung bei 25°C.

Reaktion	$K_{(\text{hin})}$ [L mol ⁻¹ s ⁻¹]	$K_{(\text{rück})}$ [L mol ⁻¹ s ⁻¹]
$[H_3O^+] + [OH^-] \rightleftharpoons [H_2O] + [H_2O]$	$1,4 \cdot 10^{11}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$
$[NH_4^+] + [OH^-] \rightleftharpoons [H_2O] + [NH_3]$	$3,4 \cdot 10^{10}$	$6 \cdot 10^5$
$[H_3O^+] + [SO_4^{2-}] \rightleftharpoons [H_2O] + [HSO_4^-]$	$1,0 \cdot 10^{11}$	$7 \cdot 10^7$

Säure/Base Reaktionen verlaufen sehr schnell!!

Säure-Base-Chemie

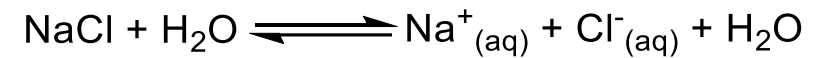


Protolysereaktionen beim Lösen von Salzen

1. Salze aus einer starken Säure mit einer starken Base

z.B. NaCl, NaClO₄

- keine Aciditätsänderungen, weil die Kationen überaus schwache Säuren und die entstehenden Anionen überaus schwache Basen darstellen

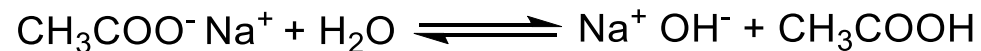


pH = 7 neutral

2. Salze aus einer schwachen Säure mit einer starken Base

z.B. CH₃COONa, Na₂CO₃, Na₂HPO₄, Na₂S

- werden durch die korrespondierende Base der Säure beeinflusst und reagieren in wässriger Lösung alkalisch



$$\text{pK}_\text{S} + \text{pK}_\text{B} = 14$$

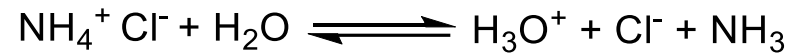
$$\text{pOH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_\text{B} - \lg c_0)$$

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

3. Salze aus einer schwachen Base mit einer starken Säure

z.B. NH_4Cl , AlCl_3 , FeCl_3

- werden durch die korrespondierende Säure der Base beeinflusst und reagieren in wässriger Lösung sauer

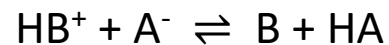


$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_s - \lg c_0)$$

4. Salze aus einer schwachen Säure mit einer schwachen Base

z.B. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, NH_4CN

- pH-Wert ist variabel und unabhängig von der Konzentration des Salzes



$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_s(\text{BH}^+) + \text{pK}_s(\text{HA}))$$

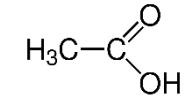
➡ Ampholyte

Säure-Base-Chemie

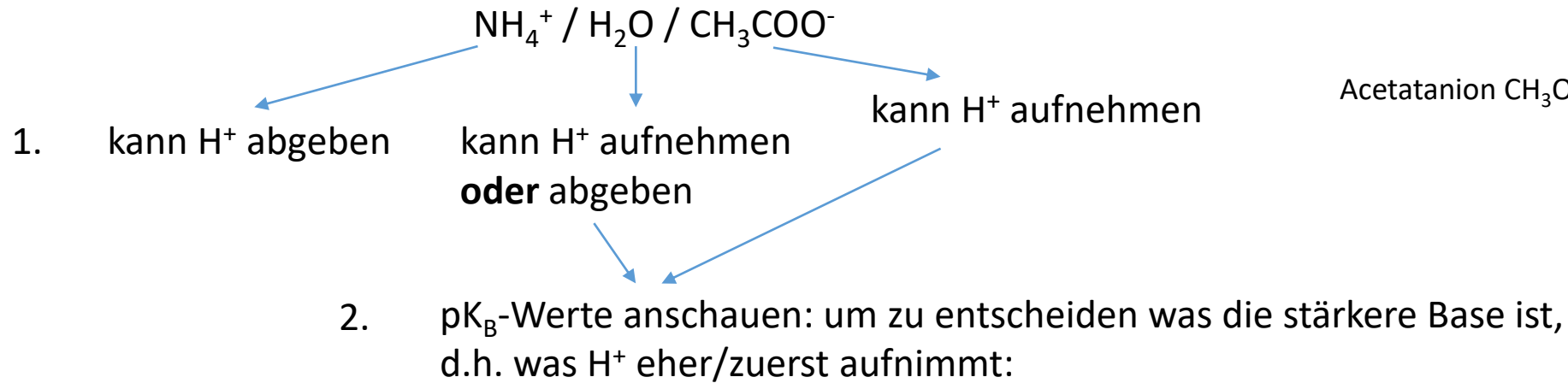
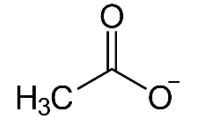
Ampholyte (Salze aus einer schwachen Säure und bzw. mit einer schwachen Base)

z.B.: Ammoniumacetat $\text{NH}_4^+ \text{OAc}^-$ in H_2O lösen $\text{CH}_3\text{COO}^- = \text{OAc}^-$

Essigsäure CH_3COOH abgekürzt HOAc



Acetatanion CH_3COO^- abgekürzt OAc^-



$$\text{pK}_s = 0$$

$$\text{pK}_B = 14$$

$$\text{pK}_s = 4,75$$

$$\text{pK}_B = 14 - 4,75 = 9,25$$

Säure-Base-Chemie

→ Vergleich: $pK_B(H_2O) > pK_B(CH_3COO^-)$
14 > 9,25

→ CH_3COO^- ist eine stärkere Base als H_2O → NH_4^+ gibt H^+ an OAc^- statt H_2O ab

→ Reaktion: $NH_4^+ + OAc^- \rightleftharpoons NH_3 + HOAc$

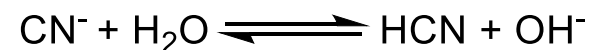
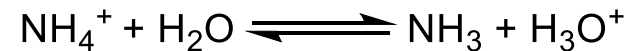
Ammoniumacetat NH_4OAc ist ein Ampholyt, da es H^+ auf- und abgeben kann.

pH-Wert-Berechnung: Gleichung für Ampholyte verwenden:

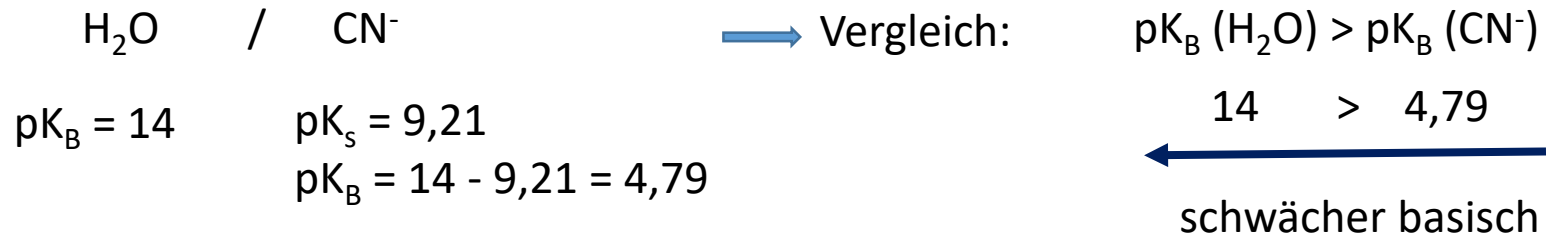
$$pH = \frac{1}{2}(pK_s(NH_4^+/NH_3) + pK_s(HOAc/OAc^-)) = \frac{1}{2}(9,25 + 4,75) = 7$$

z.B.: Ammoniumcyanid $NH_4^+ CN^-$ in H_2O lösen

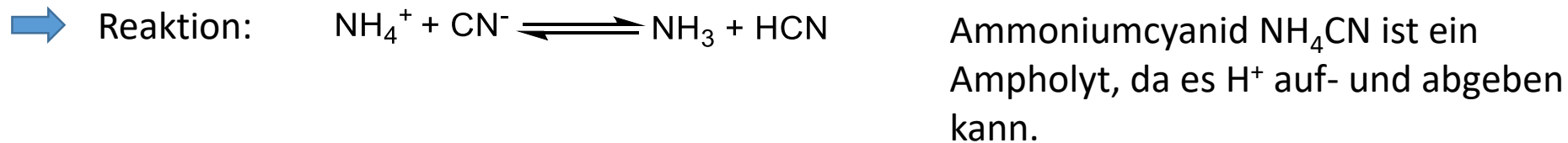
was läuft in H_2O ab?



Säure-Base-Chemie



$\longrightarrow$ Cyanid ist eine stärkere Base als H_2O



pH-Wert-Berechnung: Gleichung für Ampholyte verwenden:

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_\text{s}(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) + \text{pK}_\text{s}(\text{HCN}/\text{CN}^-)) = \frac{1}{2}(9,25 + 9,21) = 9,23$$

Säure-Base-Chemie

Puffersysteme

Ein **Puffer** ist ein Stoffgemisch, dessen pH-Wert sich bei Zugabe einer Säure oder einer Base nur unwesentlich verändert.

Pufferlösungen enthalten eine Mischung aus einer **schwachen Säure** und ihrer **korrespondierenden Base**.

z.B. HOAc/OAc⁻

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

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

Im gleichen Volumen

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

$$\text{pH} = \text{p}K_S + \lg \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

=

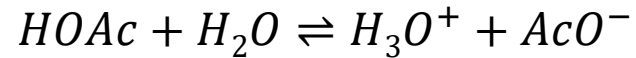
$$\text{pH} = \text{p}K_S - \lg \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

Henderson-Hasselbalch-Gleichung

Säure-Base-Chemie

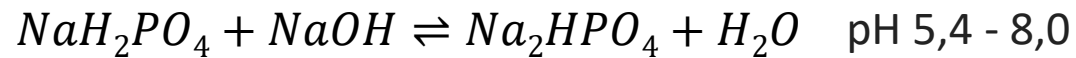
Beispiele:

Acetat-Puffer



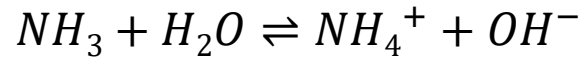
pH 3,7 - 5,7

Phosphat-Puffer

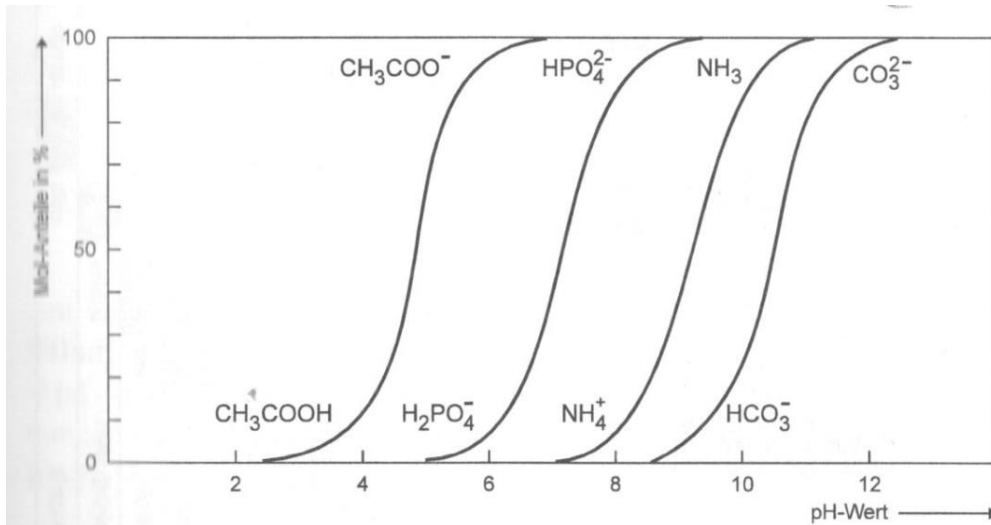


pH 5,4 - 8,0

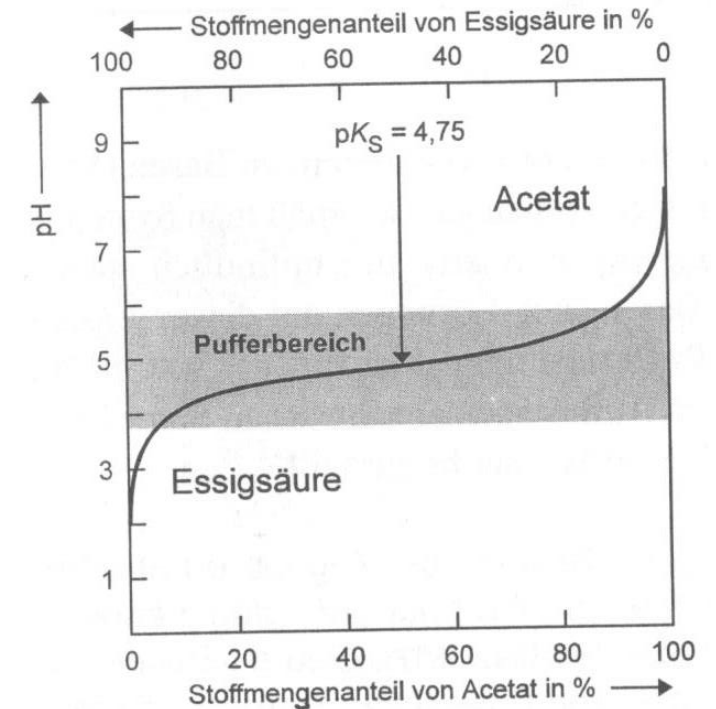
Ammoniak-Puffer



pH 8,2 - 10,2



Verschiedene
Puffersysteme decken
bestimmte Arbeits-
bereiche von pH-Werten
ab (hier von pH = 4...11).



Säure-Base-Chemie



Sind die Konzentrationen $[HA]$ und $[A^-]$ gleich groß, so ist der pH-Wert gleich dem pK_s -Wert der Säure. Dieser pH-Wert stellt auch den Wendepunkt der Pufferungskurve dar.

Bei Zugabe von H^+ zum Puffersystem: Protonen reagieren mit korrespondierender Base zu undissoziierter Säure $\rightarrow$ Protolysegleichgewicht verschiebt sich nach links, die Protonen werden durch A^- -Ionen gepuffert und pH-Wert nimmt nur minimal ab. Erst wenn $[A^-]/[HA]$ -Verhältnis von 1/10 unterschritten wird $\rightarrow$ starke Abnahme des pH-Wertes bei weiterer H^+ -Zugabe.

Bei Zugabe von OH^- zum Puffersystem: OH^- -Ionen reagieren mit undissoziierter Säure HA zu A^- und H_2O $\rightarrow$ beide Reaktionsprodukte tragen nicht zur pH-Änderung bei $\rightarrow$ Protolysegleichgewicht verschiebt sich nach rechts, OH^- -Ionen werden von HA gepuffert. Erst wenn $[A^-]/[HA]$ -Verhältnis von 10 erreicht wird $\rightarrow$ starke Zunahme des pH-Wertes bei weiterer OH^- -Zugabe.

Optimale Pufferwirkung bei: $[A^-]/[HA] = 1/1 \rightarrow pH = pK_s$

Pufferbereich liegt bei $pH = pK_s \pm 1$

Pufferkapazität: Menge an Säure bzw. Base, die von einem Puffer ohne wesentliche Änderung des pH-Wertes abgefangen werden kann.

Die Wirksamkeit eines Puffersystems nimmt mit seiner Konzentration zu.

Säure-Base-Chemie



Herleitung der Ampholyt-Gleichung

Quelle: Prof. Böttcher

Die Deprotonierung (bzw. Protonierung) der funktionellen Gruppen in Abhängigkeit vom pH-Wert lassen sich mit der Puffer-Gleichung beschreiben. Dabei gilt für die Carboxylfunktion:

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{S1}} + \lg [\text{HA}]/[\text{H}_2\text{A}^+].$$

Für die Aminofunktion gilt:

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{S2}} + \lg [\text{A}^-]/[\text{HA}].$$

Isoelektrischer Punkt (IP): Anzahl der positiven Ladungen = Anzahl der negativen Ladungen, d.h. nach außen neutral, keine Ionen-Beweglichkeit im elektrischen Feld.

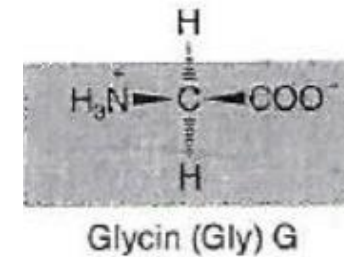
Herleitung des pH-Wertes (für neutrale AS), für den der IP erreicht ist (pH_{IP}) aus der Puffergleichung: Umformen der beiden genannten Puffergleichungen ergibt

$$\lg [\text{H}_2\text{A}^+] = -\text{pH} + \text{pK}_{\text{S1}} + \lg [\text{HA}] \quad \text{bzw.}$$

$$\lg [\text{A}^-] = \text{pH} - \text{pK}_{\text{S2}} + \lg [\text{HA}].$$

Für den IP gilt: $[\text{H}_2\text{A}^+] = [\text{A}^-]$.

Alles an COOH-AS deprotoniert (umgesetzt zu COO^- -AS): **Äquivalenzpunkt = isoelektrischer Punkt**



Zwitterion = Ampholyt liegt vor:

pH-Wert-Gleichung für Ampholyte:

$$\text{pH}_{\text{IP}} = \frac{1}{2} (\text{pK}_{\text{S1}} + \text{pK}_{\text{S2}})$$

Säure-Base-Chemie

Quelle: Prof. Böttcher

Gleichsetzen beider Gleichungen ergibt für den pH_{IP} :

$$-\text{pH}_{\text{IP}} + \text{p}K_{\text{S1}} + \lg [\text{HA}] = \text{pH}_{\text{IP}} - \text{p}K_{\text{S2}} + \lg [\text{HA}]$$

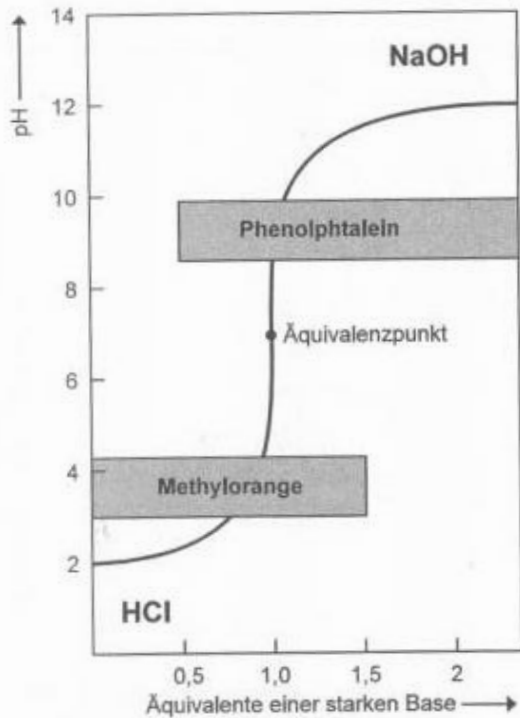
somit schließlich:

$$\text{pH}_{\text{IP}} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{\text{S1}} + \text{p}K_{\text{S2}})$$

In analoger Weise lassen sich die Gleichungen für die AS mit basischer bzw. saurer Seitenkette herleiten.

Säure-Base-Chemie

Titrationen



Zu einer Säurelösung unbekannten Gehaltes wird schrittweise Base bekannter Menge (=Äquivalente) dazugegeben.

Äquivalenzpunkt kann durch Säure-Base-Indikatoren sichtbar gemacht werden.

Verschiedene Säure-Base-Indikatoren stehen zur Auswahl.

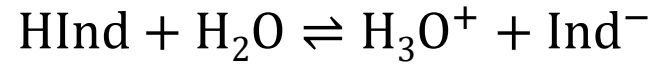
Säure-Base-Indikatoren (pH-Indikatoren):

	2	4	6	8	10	12	14
Thymolblau	rot	gelb					
2,4-Dinitrophenol	farblos	gelb					
Methylorange		rot	gelb-orange				
Methylrot		rot	gelb				
Lackmus		rot	blau				
Phenolrot		gelb	rot				
Phenolphthalein			farblos	rot			
Alizarinrot				gelb	orange		

schwache organische Säuren oder Basen, deren Ionen eine andere Farbe haben als die undissoziierten Verbindungen und deren pK-Werte im pH-Bereich der Äquivalenz von Säure und Base liegen

Säure-Base-Chemie

Protolysegleichgewicht:



Farbe der
sauren Form

Farbe der
basischen Form

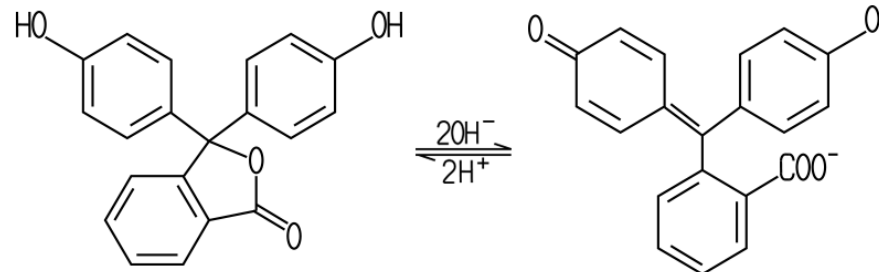
$$\text{pH} = \text{pK}_s + \lg \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]}$$

Henderson-Hasselbalch-Gleichung

am Äquivalenzpunkt $[\text{HInd}] = [\text{Ind}^-]$

$$\text{pH} = \text{pK}_s$$

Beispiel: Phenolphthalein



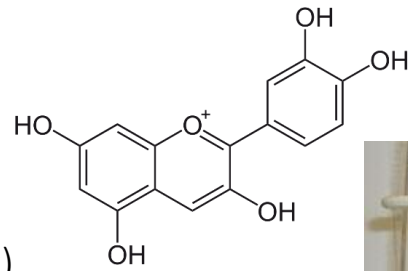
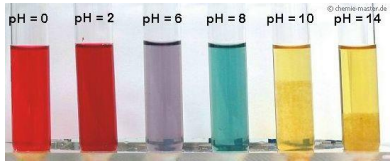
HInd
farblos

Ind⁻
rosa

Delokalisation der Elektronen

Säure-Base-Chemie

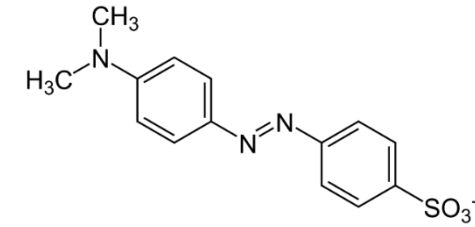
Indikatoren



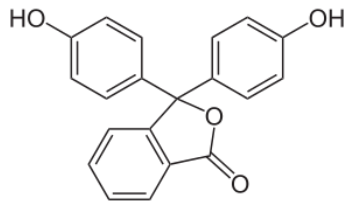
Cyanidinchlorid (Blaukraut)



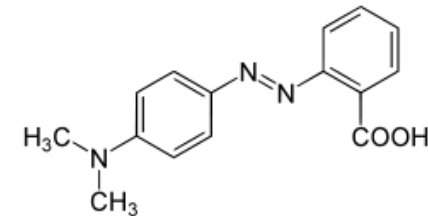
<http://www.kupke-chemie-physik.de/hauptseiten/experimentierarchiv/indikator/indikator.html>



Methylorange (pH 3,1 – 4,4)



Phenolphthalein (pH 8,7 – 10,7)

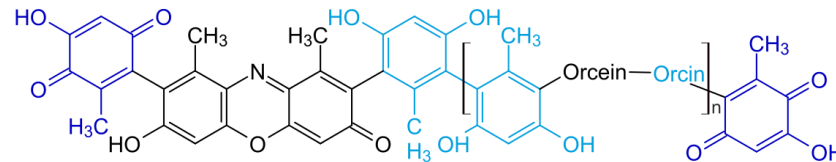


Methylrot (pH 4,4 – 6,2)

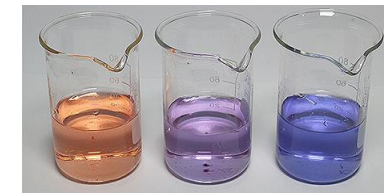


neutral (links), sauer (rechts)

Indikator	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Thymolblau	red	red	red	red	red	red	red	red	red	red	red	red	red	red	red
Methylorange	red	red	red	red	red	red	red	red	red	red	red	red	red	red	red
Bromkresolgrün	red	red	red	red	red	red	red	red	red	red	red	red	red	red	red
Methylrot	red	red	red	red	red	red	red	red	red	red	red	red	red	red	red
Lackmus	red	red	red	red	red	red	red	red	red	red	red	red	red	red	red
Bromthymolblau	red	red	red	red	red	red	red	red	red	red	red	red	red	red	red
Phenolphthalein	red	red	red	red	red	red	red	red	red	red	red	red	red	red	red
Thymolphthalein	red	red	red	red	red	red	red	red	red	red	red	red	red	red	red
Alizaringelb R	red	red	red	red	red	red	red	red	red	red	red	red	red	red	red



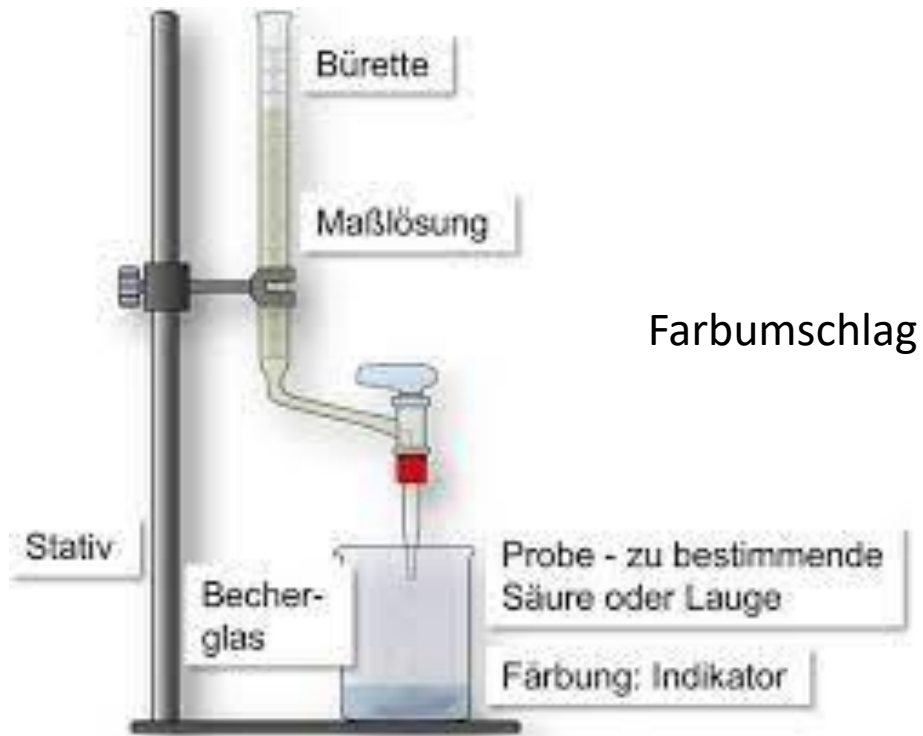
Lackmus (pH 4,5 – 8,3)



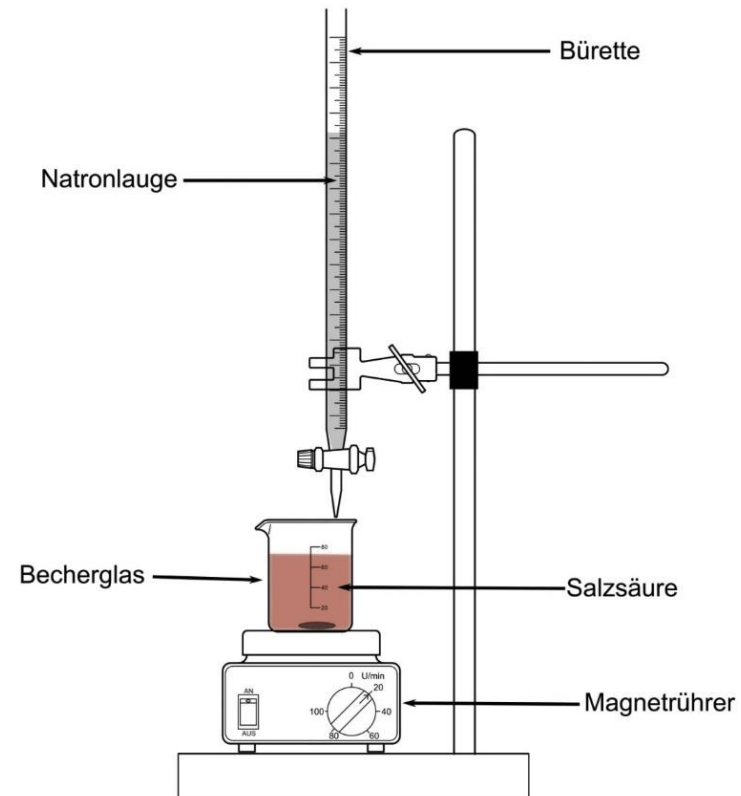
pH=3 (links), pH=7 (Mitte), pH=11 (rechts)

Säure-Base-Chemie

Titrationen im Praktikum



http://www.digitale-medien.schule/download/MW_Titration-Theorie.pdf



<https://www.u-helmich.de/che/EF/inhaltsfeld-1/4-Carbonsaeuren/titration-1.html>



pH-Meter

Säure-Base-Chemie



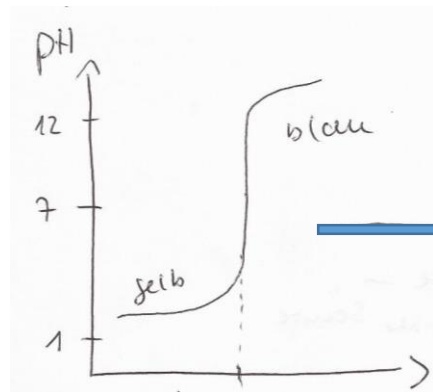
Titrationen

a) starke Säure + starke Base

Indikatoren

z.B.: HCl (0,1 mol/L) wird mit NaOH (0,1 mol/L) titriert

τ = Umsatz

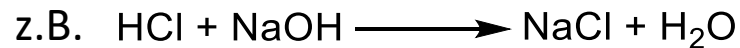


Indikator: z.B. Bromthymolblau

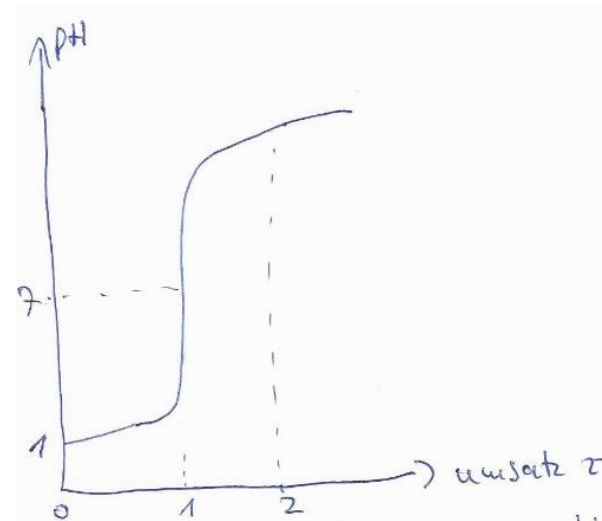
→ Übergang leicht grünlich

Äquivalenzpunkt

Volumen des
Titrationsmittels



Neutralisation

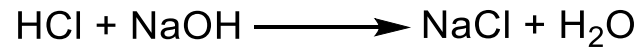


$\tau = 0$: am Anfang: nur HCl liegt vor $\rightarrow c = 0,1 \text{ mol/L}$
da HCl eine starke Säure ist:

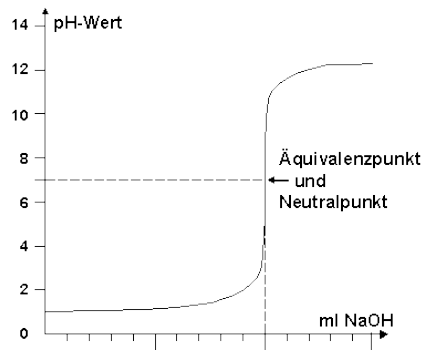
$$\text{pH} = -\lg(0,1) = 1$$

Säure-Base-Chemie

$\tau = 1$: alles was an HCl vorhanden ist, ist weg:
= Äquivalenzpunkt



pH = 7

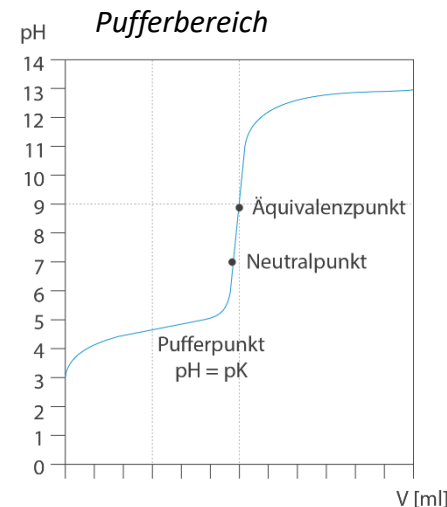
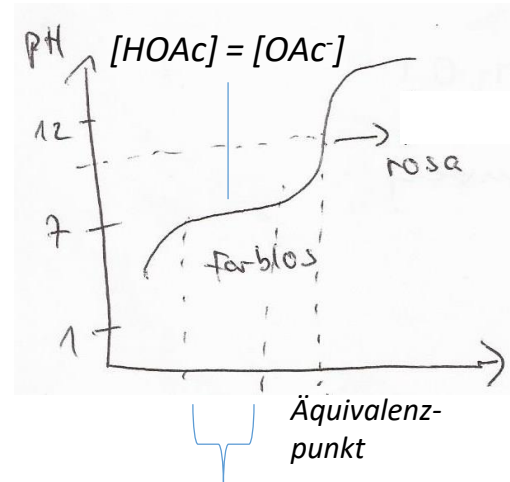


$\tau = 2$: nur NaOH liegt noch vor
da NaOH eine starke Base ist:

$$\text{pOH} = -\lg(0,1) = 1$$

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

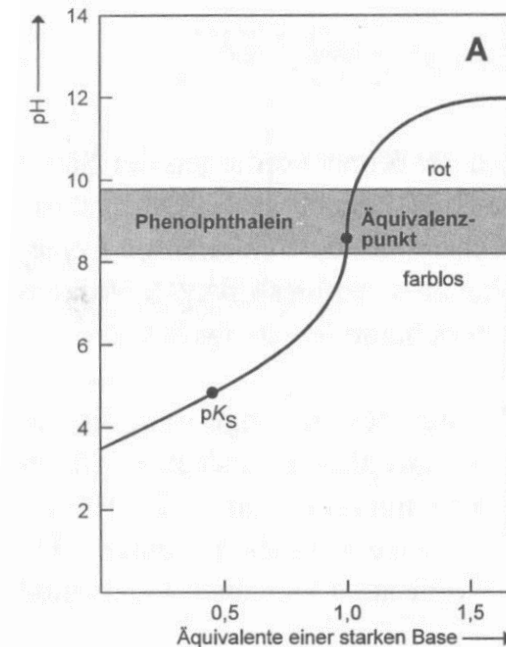
b) schwache Säure + starke Base



z.B. HOAc + NaOH



bzw.



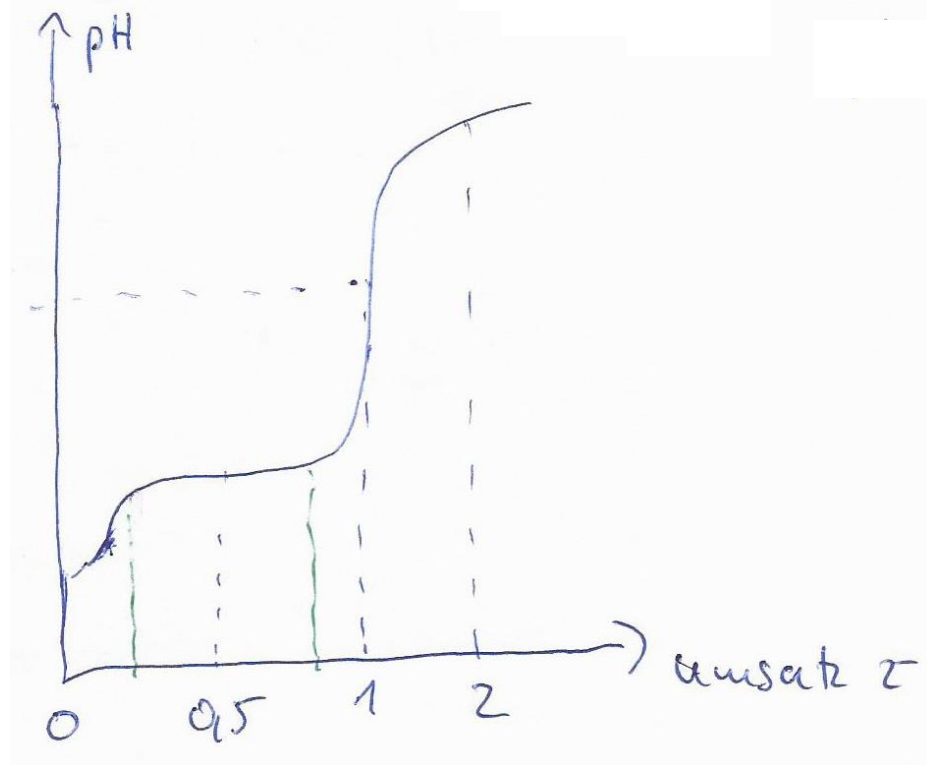
Basisch →
Phenolphthalein
= Indikator

Säure-Base-Chemie



z.B.: HOAc (0,1 mol/L) wird mit NaOH (0,1 mol/L) titriert

τ = Umsatz; pK_s (HOAc/OAc⁻) = 4,75



$\tau = 0$: am Anfang liegt nur HOAc vor:

da HOAc eine schwache Säure ist:

$$pH = \frac{1}{2}(pK_s - \lg c_0) = \frac{1}{2}(4,75 - (-1)) = 2,87$$

$\tau = 0,5$: HOAc und OAc⁻ liegen in gleichen Mengen vor:



→ aber nicht alles an HOAc wurde „wegtitriert“ (da ja erst $\tau = 0,5$)

→ HOAc/OAc⁻

→ Pufferpunkt: $pH = pK_s = 4,75$

Im Pufferbereich: Henderson-Hasselbalch-Gleichung:

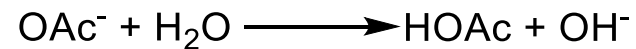
$$pH = pK_s - \lg \frac{[HOAc]}{[OAc^-]}$$

Säure-Base-Chemie



$\tau = 1$: Äquivalenzpunkt

Es liegt nur Na^+OAc^- vor, das aber in H_2O basisch reagiert



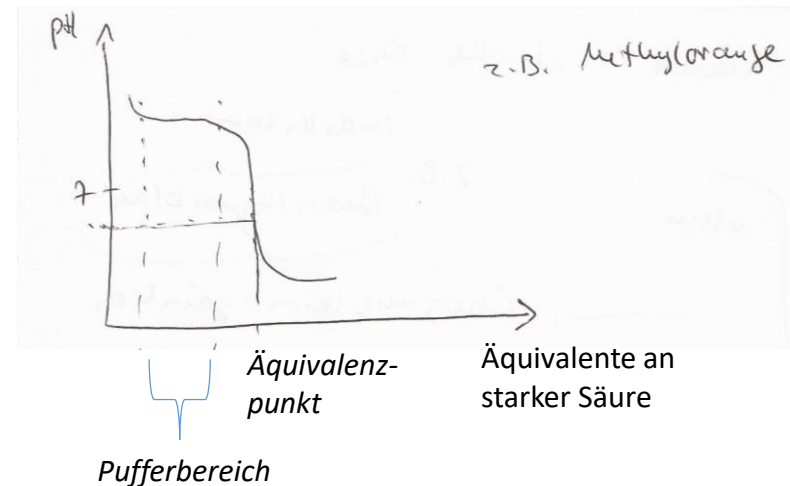
$$\text{pK}_\text{B} = 14 - \text{pK}_\text{S} = 14 - 4,75 = 9,25$$

$$\text{pOH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_\text{B} - \lg c_0) = \frac{1}{2}(9,25 - (-1)) = 5,12$$

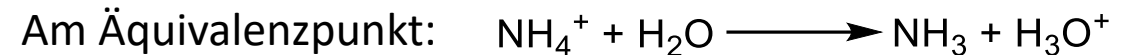
$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 5,12 = 8,8$$

→ Indikatoren verwenden, die einen Umschlagsbereich zwischen $\text{pH} = 7$ und $\text{pH} = 10$ haben

c) starke Säure + schwache Base

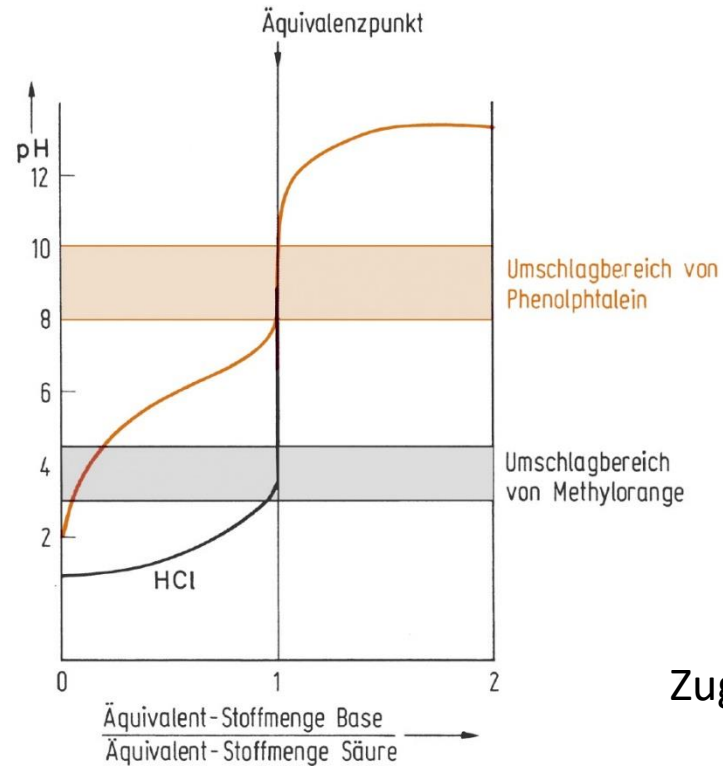
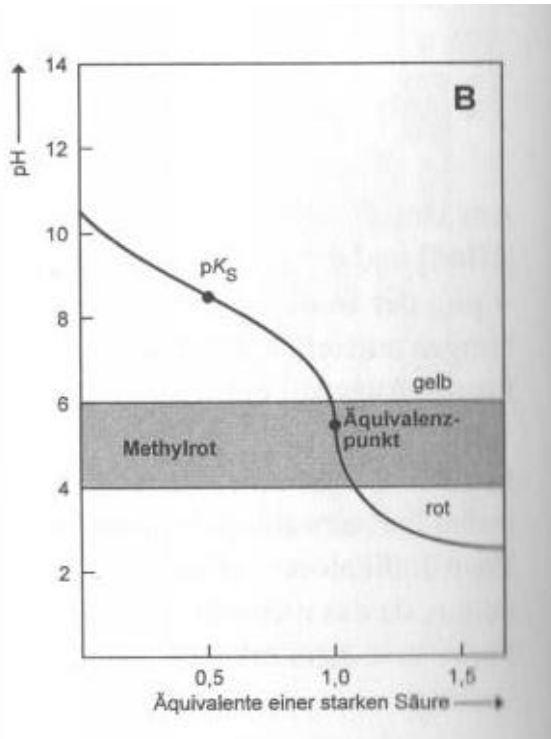


Im Pufferbereich: $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3 = 1:1$



→ Äquivalenzpunkt im Sauern

Säure-Base-Chemie



© 2007 Walter de Gruyter, Riedel/Jariak: Anorganische Chemie.

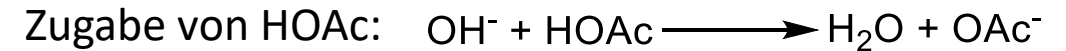
d) schwache Base + schwache Säure

z.B. NH_3 wird mit HOAc titriert

→ am Anfang ist die Lösung basisch → schwache Base:

$$\text{pK}_B = 14 - \text{pK}_s(\text{NH}_3/\text{NH}_4^+)$$

$$\text{pOH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_B - \lg c_0) \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH}$$



Im Pufferbereich: $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ liegen vor

Weitere Zugabe von HOAc bis alles an OH^- bzw. NH_3 verbraucht ist:

→ Äquivalenzpunkt

Umschlagsbereich der Indikatoren muss ermittelt werden

Säure-Base-Chemie

Am Äquivalenzpunkt: $\text{NH}_4^+ + \text{OAc}^- \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{HOAc}$ (Ammoniumacetat NH_4OAc ist ein Ampholyt, da es H^+ auf- und abgeben kann.)

pH-Wert-Berechnung: Gleichung für Ampholyte verwenden:

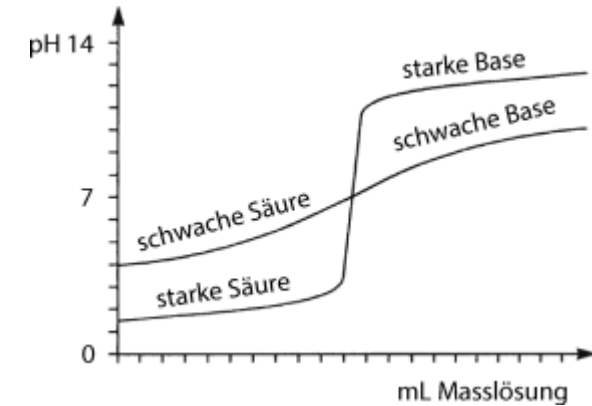
$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_s(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) + \text{pK}_s(\text{HOAc}/\text{OAc}^-)) = \frac{1}{2}(9,25 + 4,75) = 7$$

Weitere Zugabe von HOAc: → Pufferbereich: OAc^-/HOAc liegen vor

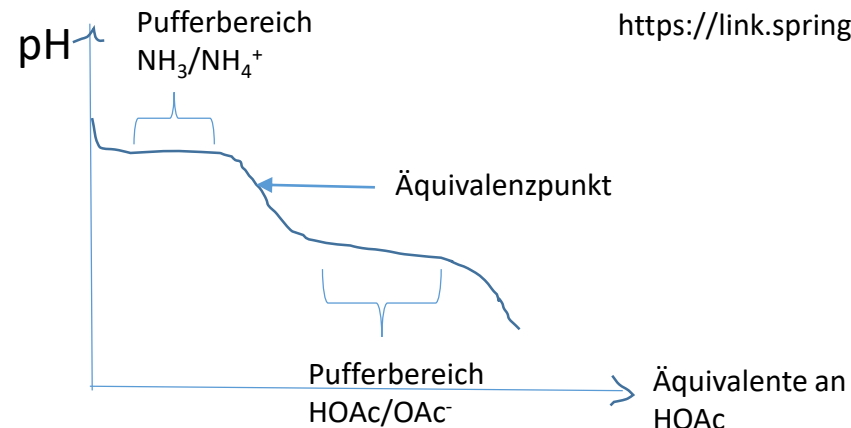
Weitere Zugabe von HOAc: HOAc und NH_4^+ (als $\text{NH}_4^+\text{OAc}^-$, da Ladungen ausgeglichen sein müssen)

HOAc überwiegt: schwache Säure

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_s - \lg c_0)$$



https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-0348-0972-6_4



Säure-Base-Chemie

