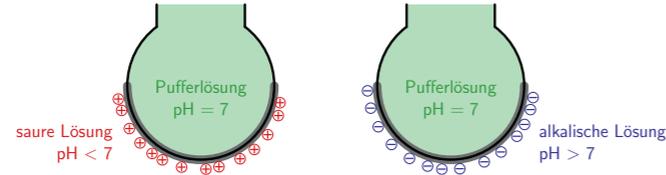


Der Unterschied der Protonenkonzentration zwischen Messlösung und Pufferlösung führt dazu, dass die Glasmembran auf der Innen- und Außenseite unterschiedlich geladen ist. Dies hat eine Potenzialdifferenz zur Folge, die als Spannung gemessen und in eine Protonenkonzentration der Messlösung umgerechnet werden kann.

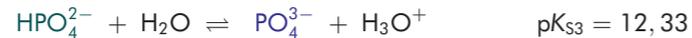
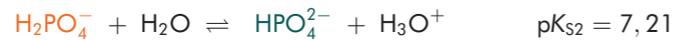


Puffersysteme in der Säure-Base-Chemie

Als Pufferlösung bezeichnet man in der Säure-Base-Chemie eine Lösung, die wesentliche Mengen an Säure oder Base ohne große Änderungen des pH-Werts aufnehmen kann. Diese Puffer bestehen aus einer Mischung einer schwachen Säure und ihrer korrespondierenden (schwachen) Base. Bei Zugabe einer starken Säure werden die Protonen auf die schwache Base übertragen. Analog wird eine zugegebene starke Base von der schwachen Säure der Puffermischung protoniert. D.h., die Zugabe von Säure oder Base verschiebt im Wesentlichen die Konzentrationsverhältnisse der Puffersubstanzen und nicht die Protonen- bzw. Hydroxidkonzentration der Lösung. Der pH-Wert ändert sich daher nur geringfügig.

Mehrprotonige Säuren und Basen

Mehrprotonige Säuren sind Säuren, die mehrere Protonen abgeben können. Analog gilt dies für Basen, die mehrere Protonen aufnehmen können. Beispiele für mehrprotonige Säuren sind Schwefelsäure (2-protonig), Kohlensäure (2-protonig) und Phosphorsäure (3-protonig). Jede Protolysestufe hat ihre eigene Säurekonstante, wobei die Säurestärke in der Regel mit jeder Protolysestufe abnimmt. Dadurch werden die Protonen nacheinander abgegeben, wie hier am Beispiel der Phosphorsäure gezeigt (Abb. s. Rückseite):



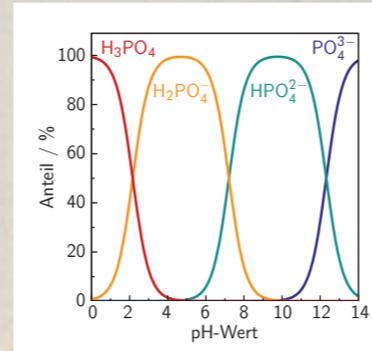
Wird eine mehrprotonige Säure in Wasser aufgelöst, herrscht (außer bei sehr verdünnten Lösungen) nach Ablauf der ersten Protolysestufe bereits ein so saurer pH-Wert, dass die zweite, schwächere Protolysestufe kaum abläuft. Für die Berechnung des pH-Werts muss daher in der Regel nur die erste Protolysestufe berücksichtigt werden.

Was ist EinFaCh?

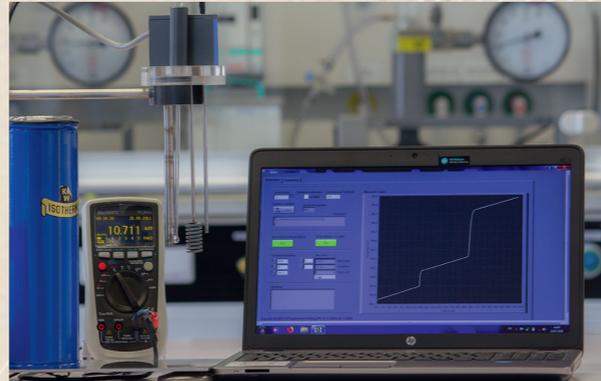
Die EinFaCh-Blätter bieten einen kurzen Überblick über jeweils ein Kernthema der Chemie auf dem Niveau des Abiturs und Studienbeginns. Die Texte sind als Repetitorium gedacht und bewusst kurz gehalten. Auf der Internetseite befinden sich detaillierte Erklärungen, Ergänzungen und Illustrationen. „Säuren und Basen“ ist der vierte Teil der Serie, weitere werden demnächst erscheinen.



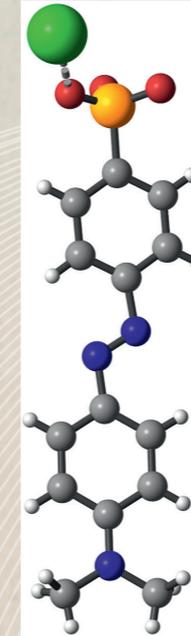
Demonstration der guten Wasserlöslichkeit von Ammoniak



Speziation der Phosphorsäure in Abhängigkeit vom pH-Wert



Apparatur zur Bestimmung von Neutralisationsenthalpien



Struktur des Indikatormoleküls Methylorange

KONTAKT

Prof. Gero Frisch
TU Bergakademie Freiberg
Fakultät für Chemie, Physik und Biowissenschaften
frisch@tu-freiberg.de
Leipziger Straße 29 · 09599 Freiberg



Studienvorbereitung Chemie

EinFaCh 4

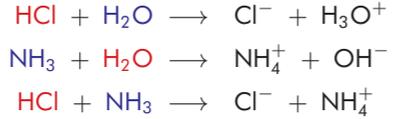
Einstieg in Freibergs anschauliches Chemiewissen
Teil 4: Säuren und Basen



tu-freiberg.de
tu-freiberg.de/fakultaet2/schueler-und-lehrer/einfach

Was ist eine Säure oder Base?

Gemäß der heute gebräuchlichen Definition nach Brønsted ist eine Säure ein *Protonendonator*, also ein Stoff, der ein Proton auf einen Reaktionspartner übertragen kann. Entsprechend ist eine Base ein *Protonenakzeptor*, also ein Stoff, der ein Proton aufnimmt. Beispiele (Säuren rot, Basen blau):



Weitere Definitionen gibt es von Arrhenius und Lewis, die aber hier nicht im Detail diskutiert werden sollen. Die Lewis-Definition ist am weitesten gefasst und schließt auch Fälle ein, bei denen keine Protonen übertragen werden. Eine Brønsted-Säure ist dann ein spezieller Fall einer Lewis-Säure. Die Definition nach Arrhenius hat in erster Linie historische Bedeutung.

Stoffe, die durch Protonenaufnahme oder -abgabe ineinander überführt werden können, werden als *korrespondierende Säure-Base-Paare* bezeichnet: Wenn eine Säure ein Proton abgibt, entsteht ihre korrespondierende Base; wenn eine Base ein Proton aufnimmt, entsteht ihre korrespondierende Säure.

Als Brønsted-Säure bezeichnen wir Verbindungen, die in der Regel ein Proton abgeben. Streng genommen ist aber die Aussage "Verbindung X ist eine Säure" nicht korrekt. Besser wäre "Verbindung X reagiert in Reaktion Y als Säure". Manche Stoffe wie Wasser oder Hydrogencarbonat können sowohl als Base als auch als Säure reagieren. Diese Eigenschaft wird *amphoter* genannt.

Autoprotolysegleichgewicht des Wassers und pH-Wert

Wasser kann sowohl als Base als auch als Säure reagieren, wobei Oxoniumionen (H_3O^+) bzw. Hydroxidionen (OH^-) entstehen.



Da Wasser in einer verdünnten wässrigen Lösung in großem Überschuss vorliegt, sind die Oxonium- bzw. Hydroxidionen die stärkste Säure bzw. Base, die in solchen Lösungen existieren können. Dabei kann auch ein Wassermolekül ein anderes Wassermolekül protonieren. Dies wird als *Autoprotolyse* bezeichnet. Die Konstante, die dieses Gleichgewicht beschreibt, ist das *Ionenprodukt des Wassers* K_w .

$$2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \quad K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6} \quad \text{bei } 298 \text{ K}$$

Die eckigen Klammern stehen für Konzentrationen, die als sinnvolles Maß der Aktivität eines Stoffes in verdünnter Lösung verwendet werden können. In neutraler Lösung liegen, bei 298 K, H_3O^+ -Ionen (oft verkürzt als H^+ bezeichnet) und OH^- -Ionen in gleicher Konzentration, also mit $10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ vor.

Werden Säuren oder Basen in Wasser gelöst, können sich die Konzentrationen von H_3O^+ und OH^- um Größenordnungen ändern (beachte, dass das Produkt K_w dennoch gleich bleibt!). Die Werte für $[\text{H}_3\text{O}^+]$ und $[\text{OH}^-]$ werden folglich besser als negativer dekadischer Logarithmus der Konzentrationen angegeben. Diese werden dann als pH- bzw. pOH-Wert bezeichnet.

Von einer sauren Lösung sprechen wir, wenn im Gleichgewicht mehr H_3O^+ - als OH^- -Ionen vorliegen (pH < 7 bei 298 K). Analog wird eine Lösung mit Hydroxidüberschuss (pH > 7 bei 298 K) als basisch bezeichnet.

Warum ist der pH-Wert so wichtig?

Die Azidität bzw. Basizität einer Lösung, und damit der pH-Wert, ist ein sehr wichtiger Parameter in der Chemie. Viele Stoffe können selbst als Säure oder Base reagieren und liegen je nach pH-Wert in unterschiedlicher Form vor und gehen entsprechend unterschiedliche Reaktionen ein. Außerdem wirken Protonen oder Hydroxidionen für viele Reaktionen als Katalysator (z.B. Esterbildung und -hydrolyse). In biologischen Systemen ist der pH-Wert besonders wichtig, da die meisten Enzyme nur in einem sehr engen pH-Bereich ihre katalytische Aktivität entfalten.

Starke und schwache Säuren und Basen

Von einer starken Säure sprechen wir, wenn im Gleichgewicht der Großteil der Säuremoleküle oder -ionen sein Proton an ein Wassermolekül abgegeben hat, also dissoziiert vorliegt. Liegt der Großteil hingegen undissoziiert vor, handelt es sich um eine schwache Säure. Analog gilt dies für Basen und die Aufnahme von Protonen. Ein Maß für die Säurestärke ist die Säurekonstante K_S (analog: Basenkonstante K_B), die sich aus dem Massenwirkungsgesetz für die o.g. Protonierung bzw. Deprotonierung von Wasser durch Säure bzw. Base ergibt:

$$K_S = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HA}]} \quad K_B = \frac{[\text{HB}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

Aus der Beschreibung der Säure- und Basenstärke ergibt sich, dass eine starke Säure bzw. Base einen großen K_S - bzw. K_B -Wert hat. Aus praktischen Gründen werden diese Werte oft in der Form des negativen dekadischen Logarithmus angegeben und dann als $\text{p}K_S$ - bzw. $\text{p}K_B$ -Wert bezeichnet. Für korrespondierende Säure-Base-Paare addieren sich $\text{p}K_S$ - und $\text{p}K_B$ -Wert zu 14 (s. Anhang).

Berechnung des pH-Werts einer Lösung (Weiteres s. Anhang)

Zur Berechnung der Protonenkonzentration im Gleichgewicht und damit des pH-Werts, können in verdünnter Lösung einer reinen Säure folgende Annahmen gemacht werden:

$$[\text{H}^+] \approx [\text{A}^-] \quad \text{und} \quad [\text{HA}] = [\text{HA}]_0 - [\text{H}^+]$$

wobei $[\text{HA}]_0 = [\text{HA}] + [\text{A}^-]$ die Gesamtkonzentration der Säure ist (dissoziiert + undissoziiert), also die Konzentration, welche die Säure vor der Reaktion mit Wasser hätte.

Der Ausdruck für die Säurekonstante ergibt sich damit als

$$K_S = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{HA}]_0 - [\text{H}^+]}$$

Dies ist eine gemischt-quadratische Gleichung, die für die Variable $[\text{H}^+]$ gelöst werden kann. Für starke und schwache Säuren gibt es jeweils eine einfache Näherung.

Bei starken Säuren werden fast alle Protonen auf Wassermoleküle übertragen. Damit gilt folgende Näherung:

$$[\text{H}^+] \approx [\text{HA}]_0 \quad \xrightarrow{-\lg} \quad \text{pH} = -\lg[\text{HA}]_0$$

Bei schwachen Säuren liegt der Großteil der Säuremoleküle undissoziiert vor. Damit gilt $[\text{HA}] \approx [\text{HA}]_0$ und der Ausdruck für die Säurekonstante vereinfacht sich zu:

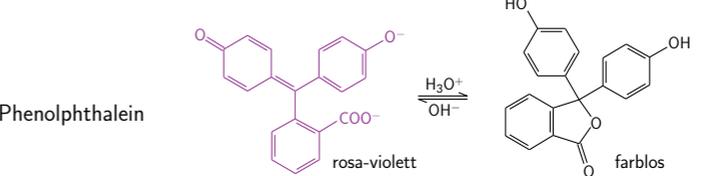
$$K_S \approx \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{HA}]_0} \quad \therefore \quad [\text{H}^+] = \sqrt{K_S \cdot [\text{HA}]_0} \quad \xrightarrow{-\lg} \quad \text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_S - \lg[\text{HA}]_0)$$

Mit welcher Näherung der pH-Wert einer Säure berechnet werden kann, hängt auch von ihrer Konzentration ab. Als Faustregel für die Einstufung können Säuren mit $\text{p}K_S < 0$ als stark und mit $\text{p}K_S > 4$ als schwach behandelt werden.

Für Basen gelten analoge Gleichungen (s. Anhang).

Messung des pH-Werts

Zur groben Abschätzung des pH-Werts werden oft pH-Indikatoren verwendet. Dies sind Moleküle, die selbst als Säure oder Base reagieren können und je nachdem, ob sie protoniert oder deprotoniert vorliegen, eine unterschiedliche Farbe haben, wie das folgende Beispiel zeigt:



Als Universalindikator wird eine Mischung aus vielen solchen Indikatoren, die jeweils bei einem anderen pH-Wert ihre Farbe ändern, bezeichnet. So entsteht ein kontinuierlicher Farbwechsel über einen großen pH-Bereich.

Für genauere Messungen wird meist ein pH-Meter mit Glaselektrode verwendet. Der pH-Wert wird dabei elektrochemisch ermittelt. Die Glaselektrode besteht aus einer dünnwandigen Glaskugel, auch Glasmembran genannt, die mit einer Lösung mit konstantem und bekanntem pH-Wert (Pufferlösung) befüllt ist. Das Glas hat eine quellfähige Schicht, die bei Bindung oder Abspaltung von Protonen ihre Ladung verändert.