

# 1. Säure-Base-Reaktionen

## Historische Entwicklung des Säure-Base-Begriffes

Die Begriffe „Säure“ und „Base“ sind im Laufe der Wissenschaftsgeschichte unterschiedlich definiert worden.

- Das Wort „**Säure**“ stammt vom sauren Geschmack vieler Stoffe.
- *Robert Boyle* bezeichnete 1678 alle Stoffe, die den Pflanzenfarbstoff Lackmus rot färben, als Säuren.
- *Antoine Lavoisier* kam 1777 zu der Annahme, dass alle Säuren Sauerstoff enthalten.
- Der englische Chemiker *Humphry Davy* (1778 - 1820) wies 1816 nach, dass auch sauerstofffreie Säuren existieren.
- Der deutsche Chemiker *Justus von Liebig* (1803 - 1873) erkannte 1838, dass Säuren immer Wasserstoff enthalten, der durch ein Metall ersetzt werden kann.
- Aus der elektrischen Leitfähigkeit wässriger Säurelösungen zog *Svante Arrhenius* 1884 die Schlussfolgerung, dass Säuren in Wasser Ionen bilden.

**Basen** wurden früher **Alkalien** genannt. Der Begriff „Alkali“ stammt vom arabischen Wort *alkalja* = Stoffe aus Pflanzenasche.

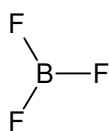
Alkalien reagieren mit Säuren und dabei bilden sich Salze. Alkalien stellen praktisch die „Basis“ eines Salzes dar.

*Arrhenius* bezeichnete alle Stoffe, die in wässriger Lösung OH<sup>-</sup>-Ionen bilden, als Basen.

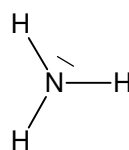
*Lewis* schuf 1923 das umfassendste Säure-Base-System. Danach sind alle Teilchen mit unvollständig besetzter äußerer Elektronenschale Säuren und Teilchen, die ein Elektronenpaar für eine Bindung zur Verfügung stellen können, Basen.

<b>Lewis-Säure:</b> Elektronenpaarakzeptor <b>Lewis-Base:</b> Elektronenpaardonator
--

Beispiele:



BF<sub>3</sub> ist eine Lewis-Säure



NH<sub>3</sub> ist eine Lewis-Base

## Die Säure-Base-Definition von Brönsted

Der schwedische Physikochemiker Johannes Nikolaus Brönsted (1879 - 1947) entwickelte 1923 eine Säure-Base-Vorstellung, die sich bis heute als sehr zweckmäßig erwiesen hat.

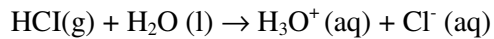
<b>Brönsted-Definition:</b> Säuren sind Protonendonatoren. Basen sind Protonenakzeptoren.
---

Der Begriff „Donator“ stammt vom lateinischen Wort donare = schenken. Protonendonatoren werden auch als Protonenspender bezeichnet.

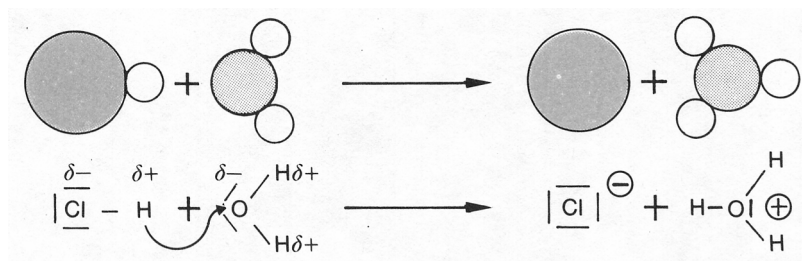
Der Begriff „Akzeptor“ stammt vom lateinischen Wort accipere = annehmen. Protonenakzeptoren werden auch als Protonenempfänger bezeichnet.

### Beispiele:

1. Das Gas Chlorwasserstoff (Hydrogenchlorid) zeigt keine elektrische Leitfähigkeit, da HCl-Moleküle vorliegen. Leitet man Chlorwasserstoff in Wasser, so weist die Reaktionslösung (Salzsäure) eine gute elektrische Leitfähigkeit auf. Es muss eine chemische Reaktion mit dem Wasser stattgefunden haben, die zur Bildung von Ionen führte.

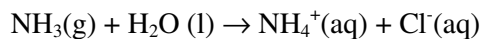


Nach Brönsted ist das HCl-Molekül die Säure, da es ein Proton abgibt; dadurch entsteht ein Cl<sup>-</sup>-Anion. Das H<sub>2</sub>O-Molekül ist die Base, da es ein Proton aufnimmt. Es bildet sich dabei ein Oxonium-Ion H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, das in der hydratisierten Form als **Hydronium-Ion** H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> (aq) bezeichnet wird.

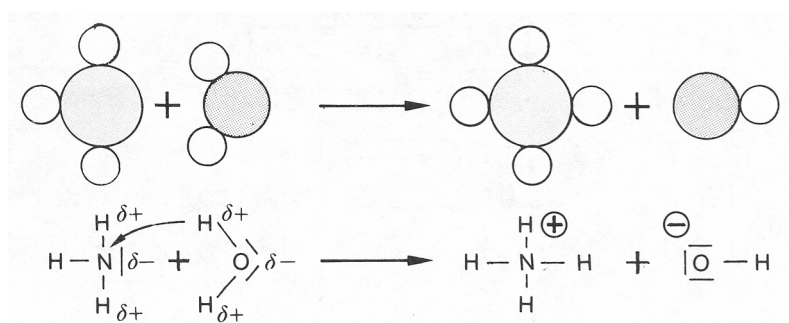


Reaktion zwischen Chlorwasserstoff und Wasser

2. Leitet man Ammoniakgas in Wasser, so erhält man eine basische Lösung. Auch hier muss eine chemische Reaktion zwischen den Ammoniakmolekülen (NH<sub>3</sub>) und den Wassermolekülen (H<sub>2</sub>O) stattgefunden haben.



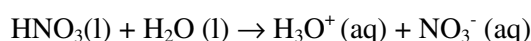
Das Wassermolekül ist hier die Säure, da es ein Proton abgibt, das vom Ammoniakmolekül als Base aufgenommen wird.



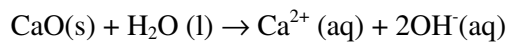
Reaktion zwischen Ammoniak und Wasser

Durch die Protonenübertragung bilden sich ein Ammoniumion NH<sub>4</sub><sup>+</sup>(aq) und das **Hydroxidion** OH<sup>-</sup>(aq).

3. Reaktion zwischen Salpetersäure und Wasser:



4. Reaktion zwischen Calciumoxid und Wasser:



In allen Beispielen reagieren Säuren mit Basen. Hierbei kommt es stets zu einer Übertragung von Protonen. Protonen sind die Kerne der Wasserstoffatome ( $\text{H}^+$ )

Säure-Base-Reaktionen sind Protonenübertragungsreaktionen (Protolysen).

Die Beispiele zeigen, dass in den wässrigen Lösungen von Säuren immer Hydroniumionen  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$  und in wässrigen Lösungen von Basen immer Hydroxidionen  $\text{OH}^-(\text{aq})$  vorliegen.

In den Alkalimetallhydroxiden (z.B.  $\text{NaOH}$ ) sind bereits im festen Zustand Hydroxidionen vorhanden, die beim Lösen hydratisiert werden.

Wässrige Lösungen von Säuren enthalten  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen.  
Wässrige Lösungen von Basen enthalten  $\text{OH}^-$ -Ionen.

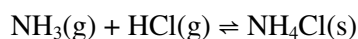
Man kann erkennen, dass es auf den Reaktionspartner ankommt, ob ein Teilchen als Säure oder als Base reagiert. So kann z.B. das Wassermolekül  $\text{H}_2\text{O}$  als Protonendonator oder als Protonenakzeptor auftreten. Solche Stoffe werden als amphotere Stoffe oder als Ampholyte bezeichnet.

Ampholyte sind Stoffe, die sowohl als Säure als auch als Base reagieren können.

Der Begriff „Ampholyt“ stammt vom griechischen Wort amphoterós = beiderseitig.

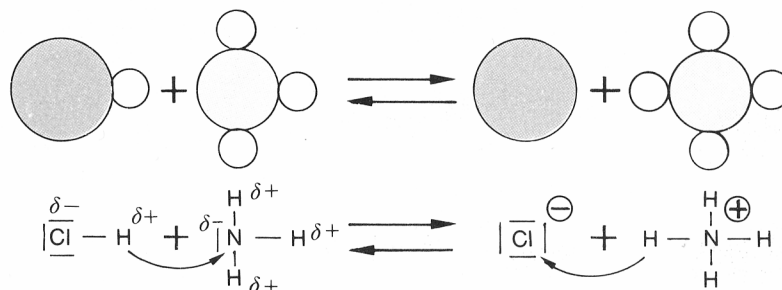
## 2 Protolysengleichgewichte und pH-Wert

Lässt man die gasförmigen Stoffe Ammoniak  $\text{NH}_3$  und Chlorwasserstoff  $\text{HCl}$  miteinander reagieren, so bildet sich ein weißer Rauch. Es ist das Salz Ammoniumchlorid  $\text{NH}_4\text{Cl}$  entstanden. Erhitzt man diesen Stoff, so tritt eine Aufspaltung in Ammoniak und Chlorwasserstoff auf. Es liegt eine umkehrbare Reaktion vor, so dass sich ein Gleichgewicht einstellt.

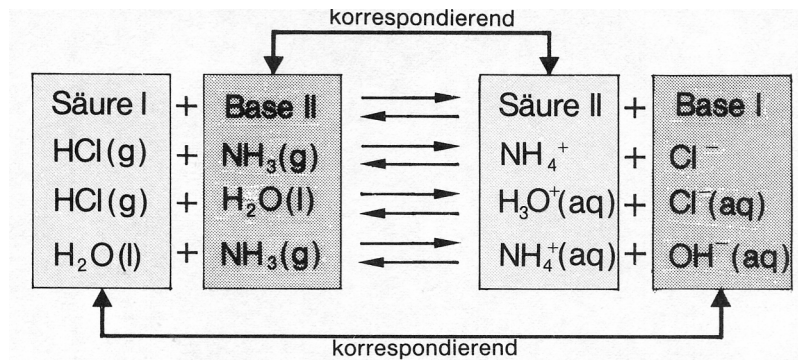


Auch bei dieser Gleichgewichtsreaktion liegen in beiden Richtungen Protolysen vor

Protolysen sind immer Gleichgewichtsreaktionen.



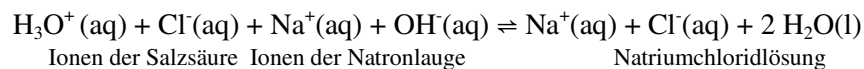
An diesen Gleichgewichten, die sich sehr schnell einstellen, sind immer zwei Säuren und zwei Basen beteiligt. Säure I und Base I bzw. Säure II und Base II unterscheiden sich nur durch das aufgenommene oder abgegebene Proton. Sie bilden jeweils ein korrespondierendes Säure-Base-Paar („korrespondierend“ bedeutet hier soviel wie „zusammengehörend“).



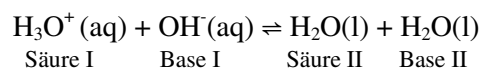
Aus einer Säure bildet sich durch Protonenabgabe die korrespondierende oder konjugierte Base. Aus einer Base bildet sich durch Protonenaufnahme die korrespondierende Säure.

## Neutralisation

Gibt man äquivalente (gleichwertige) Mengen von Salzsäure und Natronlauge (z.B. jeweils 100 ml Lösung der Konzentration  $c = 0,1 \text{ mol/l}$ ) zusammen, so erhält man unter Wärmeabgabe (exotherme Reaktion) eine Natriumchloridlösung:



Das Gleichgewicht liegt fast vollständig auf der rechten Seite der Gleichung. Wie man erkennen kann, sind die Natriumionen und die Chloridionen an der Reaktion überhaupt nicht beteiligt. Die Reaktion lässt sich daher auch einfacher formulieren:



Die Reaktion wird als Neutralisation bezeichnet. Dieser Begriff ist früher einmal gewählt worden, weil bei einer Neutralisation ein Salz entsteht, also ein Stoff, der zur damaligen Zeit weder als Säure noch als Base galt (ein neutraler Stoff).

Eine Neutralisation läuft zwischen allen wässrigen Lösungen von Säuren und Basen ab. Die bei jeder Neutralisation auftretende Reaktionsenthalpie, die auch als Neutralisationsenthalpie bezeichnet wird, beträgt  $\Delta H_R = -56 \text{ kJ/mol}$ . Dies ist auch verständlich, da bei allen Neutralisationsreaktionen die gleiche Protolyse stattfindet.

Bei allen Neutralisationsreaktionen in wässriger Lösung reagieren die Hydroniumionen  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$  der Säure mit den Hydroxidionen  $\text{OH}^-(\text{aq})$  der Base zu Wasser.

## Autoprotolyse des Wassers

Auch völlig reines Wasser zeigt eine ganz geringe elektrische Leitfähigkeit. Es müssen also Ionen vorhanden sein, die nur durch Protolyse aus den Wassermolekülen entstanden sein können.



Diese Reaktion wird als die Autoprotolyse („Selbstprotolyse“) des Wassers bezeichnet. Das Gleichgewicht liegt weit auf der Seite der Wassermoleküle. Dies lässt sich durch einen dickeren Pfeil symbolisch darstellen.

Auf die Gleichgewichtsreaktion lässt sich das Massenwirkungsgesetz anwenden:

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

Die Konzentration des Wassers beträgt 55,5 mol/l, d.h. 1 l Wasser enthält 55,5 mol H<sub>2</sub>O. Der Wert von c<sup>2</sup>(H<sub>2</sub>O) ist so groß, dass er gegenüber den geringen Konzentrationen der Ionen als konstant angesehen werden kann. Die Gleichgewichtskonstante K und c<sup>2</sup>(H<sub>2</sub>O)) können zu einer neuen Konstante zusammengefasst werden:

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

Die neue Konstante K<sub>w</sub> wird als das Ionenprodukt des Wassers bezeichnet.

#### Ionenprodukt des Wassers

$$K_w = c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = 1,008 \cdot 10^{-14} \frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2}$$

Das Ionenprodukt des Wassers ist stark temperaturabhängig. Der angegebene Wert bezieht sich auf die Temperatur 25°C. Je höher die Temperatur, desto größer ist die Konzentration der Ionen. Das Ionenprodukt gilt nicht nur für das Wasser, sondern auch für verdünnte wässrige Lösungen. In reinem Wasser ist die Hydroniumionenkonzentration gleich der Hydroxidionenkonzentration:

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = c(\text{OH}^-) = \sqrt{10^{-14} \frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2}} = 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Vergrößert man beispielsweise die Hydroniumionenkonzentration, so wird die Hydroxidionenkonzentration kleiner, da das Produkt der Ionenkonzentrationen gleich bleibt.

### pH-Wert

Da die Konzentrationen der Hydroniumionen bzw. der Hydroxidionen häufig sehr gering sind, treten bei ihrer Angabe negative Zehnerpotenzen oder Dezimalbrüche auf. Um mit einfachen Zahlenangaben zu rechnen, hat man den so genannten pH-Wert eingeführt.

Der Begriff stammt von lateinischen Ausdruck pondus hydrogenii = „Gewichtigkeit des Wasserstoffs“.

Der **pH-Wert** ist der negative dekadische  
Logarithmus der Hydroniumionenkonzentration:

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

Beispiel:

Eine saure Lösung besitzt die Hydroniumionenkonzentration 10<sup>-2</sup> mol/l.

$$\text{pH} = -\lg c(\text{H}_3\text{O}^+) = -\lg 10^{-2} = 2$$

Die Lösung besitzt den pH-Wert 2.

**Reines Wasser:**

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-7} \text{ mol/L} \quad \text{pH} = 7$$

**Saure Lösungen:**

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) > 10^{-7} \text{ mol/L} \quad \text{pH} < 7$$

**Basische Lösungen:**

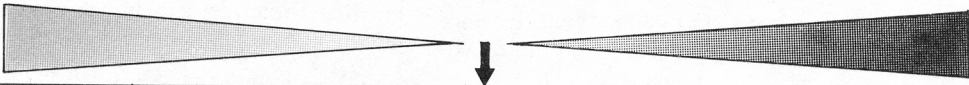
$$c(\text{H}_3\text{O}^+) < 10^{-7} \text{ mol/L} \quad \text{pH} > 7$$

Die folgende Abbildung zeigt den Zusammenhang zwischen pH-Wert, Hydroniumionenkonzentration

und Hydroxidionenkonzentration.

pH-Skala

zunehmend sauer      neutral      zunehmend basisch



pH	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
$c(\text{H}_3\text{O}^+)$ in $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	1	$10^{-1}$	$10^{-2}$	$10^{-3}$	$10^{-4}$	$10^{-5}$	$10^{-6}$	$10^{-7}$	$10^{-8}$	$10^{-9}$	$10^{-10}$	$10^{-11}$	$10^{-12}$	$10^{-13}$	$10^{-14}$
$c(\text{OH}^-)$ in $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$10^{-14}$	$10^{-13}$	$10^{-12}$	$10^{-11}$	$10^{-10}$	$10^{-9}$	$10^{-8}$	$10^{-7}$	$10^{-6}$	$10^{-5}$	$10^{-4}$	$10^{-3}$	$10^{-2}$	$10^{-1}$	1

Neben dem pH-Wert wird manchmal auch der pOH-Wert verwendet:

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

Für das Ionenprodukt des Wassers  $K_w$  erhält man dann bei 25°C:

$$\begin{aligned} \text{p}K_w &= \text{pH} + \text{pOH} = 14 \\ \text{p}K_w &= -\lg K_w \end{aligned}$$

### Einfache Berechnungen mit dem pH-Wert

1. Welchen pH-Wert besitzt eine 0,001 molare Salzsäure?

Da Chlorwasserstoff in Wasser praktisch vollständig protolysiert, gilt:

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$\text{pH} = -\lg c(\text{H}_3\text{O}^+) = -\lg 10^{-3} = 3$$

Die Salzsäure besitzt den pH-Wert 3.

2. Welchen pH-Wert besitzt eine 0,1 molare Natronlauge?

Natronlauge erhält man durch Lösen von  $\text{NaOH}(\text{s})$  in Wasser. In der Lösung liegen hydratisierte Hydroxidionen vor.

$$c(\text{OH}^-) = 10^{-1} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = \frac{K_w}{c(\text{OH}^-)} = \frac{10^{-14} \frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2}}{10^{-1} \frac{\text{mol}}{\text{L}}} = 10^{-13} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$\text{pH} = -\lg c(\text{H}_3\text{O}^+) = -\lg 10^{-13} = 13$$

Die Natronlauge besitzt den pH-Wert 13.

3. Eine Lösung besitzt den pH-Wert 5,78.

Welche Hydroniumionenkonzentration liegt vor?

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

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-\text{pH}} = 10^{-5,78} = 1,66 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

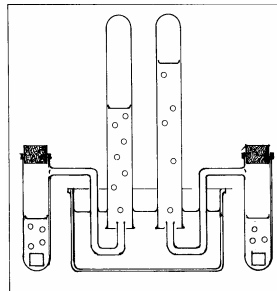
Die Hydroniumionenkonzentration beträgt  $1,66 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$

### 8.3 Stärke von Säuren und Basen

Säuren und Basen unterliegen im unterschiedlichen Maße der Protolyse. Je größer der Anteil der Teilchen ist, die Protonen abgeben bzw. aufnehmen, desto stärker ist die Säure bzw. die Base.

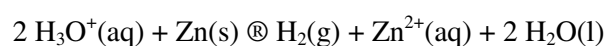
Beispiel:

Zu 10 ml Salzsäure (Chlorwasserstoffsäure) und zu 10 ml Essigsäure (Ethansäure), die beide die Konzentration  $c = 1 \text{ mol/L}$  aufweisen, wird jeweils ein gleich großes Stück Zinkblech gegeben. Bei der Salzsäure ist eine stärkere Wasserstoffentwicklung zu beobachten als bei der Essigsäure.



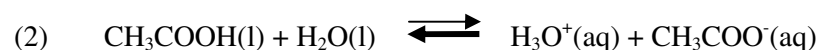
Ermittlung der unterschiedlichen Säurestärken

Mit beiden Säuren läuft die gleiche Reaktion ab. Die Hydroniumionen reagieren mit dem Zink unter Bildung von Wasserstoff:



Da die Oberflächen des Zinks in beiden Fällen gleich groß sind, hängen die unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten von den Hydroniumionenkonzentrationen ab.

Offensichtlich liegt in der Salzsäure (1) eine größere Hydroniumionenkonzentration vor als in der Essigsäure (2).

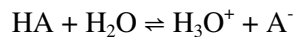


Bei der Salzsäure liegt das Gleichgewicht fast vollständig auf der rechten Seite der Gleichung, bei der Essigsäure stärker auf der linken Seite. Die Salzsäure ist eine stärkere Säure als die Essigsäure, da bei ihr in stärkerem Maße eine Protolyse stattgefunden hat.

Je stärker eine Säure bzw. eine Base ist, desto stärker unterliegt sie der Protolyse.

## Protolysegrad

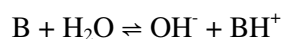
Durch den Protolysegrad  $\alpha$  läßt sich das Ausmaß der Protolyse einer Säure HA ausdrücken.



Der Protolysegrad  $\alpha$  einer Säure HA ist der Bruchteil der Säure, der in die korrespondierende Base  $\text{A}^-$  übergeht:

$$\alpha = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c_0(\text{HA})}$$

Sinngemäß kann man auch für Basen B verfahren.



Der Protolysegrad  $\alpha$  einer Base B ist der Bruchteil der Base, der in die korrespondierende Säure übergeht:

$$\alpha = \frac{c(\text{OH}^-)}{c_0(\text{B})}$$

$c_0(\text{HA})$  ist die Gesamtkonzentration der Säure HA.  $c_0(\text{B})$  ist die Gesamtkonzentration der Base B.

Der Protolysegrad kann als Dezimalbruch oder in Prozent angegeben werden.

### Beispiele:

Protolysegrade für  $c_0(\text{HA}) = 0,01 \text{ mol/l}$  bei  $20^\circ\text{C}$

Salzsäure:  $\alpha = 1$  (100%)

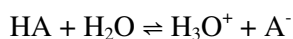
Essigsäure:  $\alpha = 0,04$  (4%)

Beim Vergleich von Protolysegraden muss beachtet werden, dass sie temperatur- und konzentrationsabhängig sind.

## Die Säure- und Basenkonstante

Zum Vergleich der Stärke unterschiedlicher Säuren muss die Protolyse mit der gleichen Base durchgeführt werden. Hier bietet sich das Wasser an.

Bei der Protolyse der Säure HA mit der Base  $\text{H}_2\text{O}$  tritt das folgende Gleichgewicht auf:



Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes liefert die Gleichung:

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

Die Konzentration des Wassers im Gleichgewichtszustand ist für verdünnte Lösungen annähernd konstant und lässt sich mit  $K$  zur **Säurekonstante  $K_s$**  zusammenfassen:

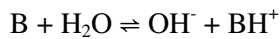


$$K_s = K \cdot c(\text{H}_2\text{O}) = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})}$$

Sehr häufig wird mit dem negativen dekadischen Logarithmus der Säurekonstante gerechnet. Er wird als **Säureexponent  $pK_s$**  bezeichnet.

<b>Säurekonstante:</b> $K_s = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})}$	<b>Säureexponent:</b> $pK_s = -\lg K_s$
---	---

Ganz entsprechend kann man mit Basen verfahren. Die Protolyse der Base B mit der Säure  $\text{H}_2\text{O}$  führt zu dem folgenden Gleichgewicht:



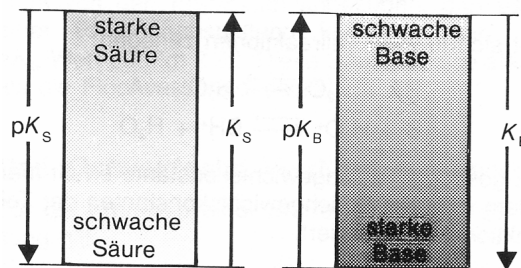
Massenwirkungsgesetz : 
$$\frac{c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{BH}^+)}{c(\text{B}) \cdot c(\text{H}_2\text{O})} = K$$

Die Konzentration des Wassers kann wieder als konstant betrachtet werden. Durch Multiplikation mit der Gleichgewichtskonstante K erhält man die Basenkonstante  $K_B$ .

<b>Basenkonstante:</b> $K_B = \frac{c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{BH}^+)}{c(\text{B})}$	<b>Basenexponent:</b> $pK_B = -\lg K_B$
--	---

Die Säure- und Basenkonstanten bzw. Säure- und Basenexponenten sind unabhängig von der Konzentration und daher zum Vergleich von Säure- und Basenstärken besonders geeignet.

Je größer $K_s$ ,	desto stärker ist die Säure.
Je größer $pK_s$ ,	desto schwächer ist die Säure.
Je größer $K_B$ ,	desto stärker ist die Base.
Je größer $pK_B$ ,	desto schwächer ist die Base.

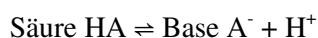


Säure und Basenstärke

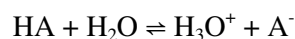
### Korrespondierende Säure-Base-Paare

Für korrespondierende Säure-Base-Paare gibt es einfache Zusammenhänge zwischen der Säure und Basenkonstante bzw. zwischen dem Säureexponenten und dem Basenexponenten.

Bei dem allgemeinen Beispiel

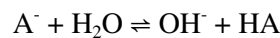


erhält man für die Protolyse der Säure:



$$K_s = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})}$$

Für die korrespondierende Base ergibt sich:



$$K_B = \frac{c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{HA})}{c(\text{A}^-)}$$

Für das Säure-Base-Paar gilt:

$$K_s \cdot K_B = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} \cdot \frac{c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{HA})}{c(\text{A}^-)}$$

$$K_s \cdot K_B = c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{OH}^-)$$

Das Produkt aus Hydroniumionen- und Hydroxidionenkonzentration ist das Ionenprodukt des Wassers  $K_w$ .

Für korrespondierende Säure-Base-Paare gilt:

$$K_s \cdot K_B = K_w = 10^{-14} \frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2}$$

$$\text{p}K_s + \text{p}K_B = \text{p}K_w = 14$$

Aus dem  $\text{p}K_s$ -Wert einer Säure lässt sich damit leicht der  $\text{p}K_B$ -Wert der korrespondierenden Base berechnen.

Üblicherweise wird bei Säure-Base-Paaren meist nur der Säureexponent  $\text{p}K_s$  angegeben.

Je größer der  $\text{p}K_s$ -Wert der Säure, desto kleiner ist der  $\text{p}K_B$ -Wert der korrespondierenden Base. Je schwächer die Säure, desto stärker ist die korrespondierende Base.

### **$\text{p}K_s$ - und $\text{p}K_B$ -Werte wichtiger Säure-Base-Paare**

$\text{p}K_s$	Säure	Name der Säure	Name der Base	Base	$\text{p}K_B$
-9	$\text{HClO}_4$	Perchlorsäure	Perchlorat-Ion	$\text{ClO}_4^-$	23
-8	$\text{HI}$	Iodwasserstoff	Iodid-Ion	$\text{I}^-$	22
-6	$\text{HCl}$	Chlorwasserstoff	Chlorid-Ion	$\text{Cl}^-$	20
-3	$\text{H}_2\text{SO}_4$	Schwefelsäure	Hydrosulfat-Ion	$\text{HSO}_4^-$	17
-1,74	$\text{H}_3\text{O}^+$	Hydronium-Ion	Wasser	$\text{H}_2\text{O}$	15,74
-1,32	$\text{HNO}_3$	Salpetersäure	Nitrat-Ion	$\text{NO}_3^-$	15,32
1,92	$\text{HSO}_4^-$	Hydrosulfat-Ion	Sulfat-Ion	$\text{SO}_4^{2-}$	12,08
1,96	$(\text{H}_2\text{SO}_3)$	Schweflige Säure	Hydrosulfit-Ion	$\text{HSO}_3^-$	12,04
1,96	$\text{H}_3\text{PO}_4$	Phosphorsäure	Dihydrogenphosphat-Ion	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	12,04
2,22	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	Hexaquoeisen(III)-Kation	Pentaquo-hydroxo-eisen(III)-Kation	$[\text{FeOH}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	11,78
3,14	$\text{HF}$	Fluorwasserstoff	Fluorid-Ion	$\text{F}^-$	10,86
3,75	$\text{HCOOH}$	Ameisensäure	Formiat-Ion	$\text{HCOO}^-$	10,25
4,76	$\text{CH}_3\text{COOH}$	Essigsäure	Acetat-Ion	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	9,24
6,52	$(\text{H}_2\text{CO}_3)$	Kohlensäure	Hydrogencarbonat-Ion	$\text{HCO}_3^-$	7,48
7,21	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	Dihydrogenphosphat-Ion	Hydrogenphosphat-Ion	$\text{HPO}_4^{2-}$	6,79
9,25	$\text{NH}_4^+$	Ammonium-Ion	Ammoniak	$\text{NH}_3$	4,75
10,40	$\text{HCO}_3^-$	Hydrogencarbonat-Ion	Carbonat-Ion	$\text{CO}_3^{2-}$	3,60
12,32	$\text{HPO}_4^{2-}$	Hydrogenphosphat-Ion	Phosphat-Ion	$\text{PO}_4^{3-}$	1,68
15,74	$\text{H}_2\text{O}$	Wasser	Hydroxid-Ion	$\text{OH}^-$	- 1,74
23	$\text{NH}_3$	Ammoniak	Amid-Ion	$\text{NH}_2^-$	- 9
24	$\text{OH}^-$	Hydroxid-Ion	Oxid-Ion	$\text{O}^{2-}$	- 10
40	$\text{H}_2$	Wasserstoff	Hydrid-Ion	$\text{H}^-$	- 26

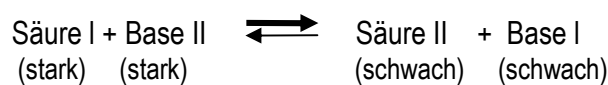
## Einteilung der Säuren nach ihrer Stärke

Sehr starke Säuren	$pK_S < 0$
Starke Säuren	$pK_S 0 - 4,5$
Mittelstarke Säuren	$pK_S 4,5 - 9$
Schwache Säuren	$pK_S 9 - 14$
Sehr schwache Säuren	$pK_S > 14$

## Ablauf von Protolysen

Mit Hilfe der  $pK_S$ -Werte lässt sich vorhersagen, welches Säure-Base-Paar bei einer Protolyse ein Proton abgibt bzw. aufnimmt.

Die stärkere Säure (mit dem kleineren  $pK_S$ -Wert) gibt das Proton an die stärkere Base des anderen Säure-Base-Paares ab. Im Gleichgewicht liegen dann bevorzugt die schwächere Säure und die schwächere Base vor.



### Beispiele:

1. Reaktion zwischen dem Hydrogensulfat-Ion und dem Carbonat-Ion:



Es läuft bevorzugt die Hinreaktion ab.

2. Reaktion zwischen dem Hydrogencarbonat-Ion und dem Acetat-Ion:



Das Gleichgewicht liegt stärker auf der linken Seite der Gleichung.

## Zusammenhang zwischen $pK_S$ - und $pH$ -Wert

Durch die Protolyse in einer wässrigen Lösung tritt auch eine Änderung des  $pH$ -Wertes auf. Massenwirkungsgesetz für das Protolysegleichgewicht der Säure HA:

$$K_s = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})}$$

Daraus erhält man die Konzentration der Hydroniumionen:

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = K_s \cdot \frac{c(\text{HA})}{c(\text{A}^-)}$$

Verwendet man die negativen dekadischen Logarithmen, so kommt man zu folgender Gleichung;

$$\text{pH} = \text{p}K_S + \lg \frac{c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})}$$

Für den Spezialfall  $c(\text{A}^-) = c(\text{HA})$  erhält man, da  $\lg 1 = 0$ , die einfache Beziehung:  $\text{pH} = \text{p}K_S$ .

Für schwache Säuren und Basen lässt sich der  $pK_S$ -Wert (bzw. der  $pK_B$ -Wert) leicht bestimmen, wenn die Konzentration der Säure (bzw. der Base) und der  $pH$ -Wert bekannt sind.

Bei der Protolyse der einprotonigen Säure HA entstehen Hydroniumionen und Säureanionen in gleicher Konzentration:

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

Die Säurekonzentration beträgt dann noch:

$$c(\text{HA}) = c_0 - x$$

wobei  $c_0$  die Gesamtkonzentration der Säure ist.

Durch Einsetzen in das Massenwirkungsgesetz erhält man:

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

Für schwache Säuren gilt:

$$c_0 - x \approx c_0$$

$$K_S = \frac{x^2}{c_0} \quad x = \sqrt{K_S \cdot c_0} = c(\text{H}_3\text{O}^+)$$

Führt man wieder den negativen dekadischen Logarithmus ein, so erhält man die folgende Beziehung:

Für schwache Säuren gilt:

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_S - \lg c_0}{2} \quad \text{oder} \quad \text{p}K_S = 2 \cdot \text{pH} + \lg c_0$$

### Berechnungsbeispiele:

1. Essigsäure (Ethansäure) der Konzentration  $c_0 = 0,5 \text{ mol/l}$  besitzt den pH-Wert 2,50. Welchen Protolysegrad weist sie auf?

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-2,50} \text{ mol/l} = 3,16 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$\alpha = c(\text{H}_3\text{O}^+)/c_0 = 3,16 \cdot 10^{-3}/0,5 = 6,32 \cdot 10^{-3}$$

Der Protolysegrad  $\alpha$  beträgt 0,632%.

2. Welchen pH-Wert besitzt eine Ammoniaklösung der Konzentration  $c_0(\text{NH}_3) = 0,1 \text{ mol/l}$ ?  $\text{p}K_B(\text{NH}_3) = 4,75$

Für schwache Säuren gilt:  $\text{pH} = (\text{p}K_S - \lg c_0)/2$   
 Die Gleichung läßt sich sinngemäß auch für schwache Basen heranziehen:

$$\text{pOH} = (\text{p}K_B - \lg c_0)/2$$

$$\text{pOH} = (4,75 + 1)/2 = 2,88$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2,88 = 11,12$$

Der pH-Wert beträgt 11,12.

3. Essigsäure (Ethansäure) besitzt den  $\text{p}K_S$ -Wert 4,76. Welchen Protolysegrad besitzt eine 0,2 molare Lösung?

Für schwache Säuren läßt sich das *Ostwald'sche* Verdünnungsgesetz in der folgenden Form anwenden:

$$\alpha = \sqrt{K_S/c_0}$$

$$K_S = 10^{-4,76} \text{ mol/l} = 1,74 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

$$c_0 = 0,2 \text{ mol/l}$$

$$\alpha = \sqrt{1,75 \cdot 10^{-5}/0,2} = 9,35 \cdot 10^{-3}$$

Der Protolysegrad  $\alpha$  beträgt 0,935%.

4. Welchen pH-Wert besitzt eine wäßrige Eisen(III)-chloridlösung ( $\text{p}K_S = 2,2$ ) der Konzentration  $c_0 = 0,1 \text{ mol/l}$ ?

Auch hier läßt sich mit ausreichender Genauigkeit noch die Näherungsgleichung für schwache Säuren anwenden:

$$\text{pH} = (\text{p}K_S - \lg c_0)/2 = (2,2 + 1)/2 = 1,6$$

Der pH-Wert beträgt 1,6.

5. Eine zweimolare wäßrige Lösung der Ameisensäure (Methansäure) weist den pH-Wert 1,73 auf. Welchen  $\text{p}K_S$ -Wert besitzt die Ameisensäure?

Verwendung der Näherungsgleichung:

$$\text{p}K_S = 2 \text{ pH} + \lg c_0 \quad c_0 = 2 \text{ mol/l}$$

$$\text{p}K_S = 2 \cdot 1,73 + 0,3 = 3,76$$

Der  $\text{p}K_S$ -Wert beträgt 3,76.