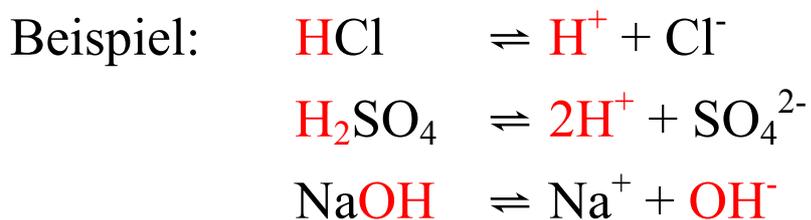


# Säure- Base- Theorien

## Definition nach **ARRHENIUS (1883)**

**Säuren:** Wasserstoffverbindungen, die bei Dissoziation **H<sup>+</sup>- Ionen** bilden.

**Basen:** Hydroxide, die bei Dissoziation **OH<sup>-</sup>- Ionen** bilden.



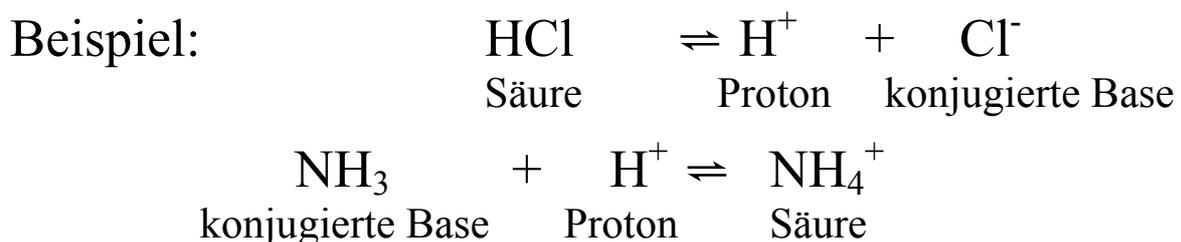
Säuren reagieren mit Basen zu Salzen und Wasser.  
(Neutralisation).



## Definition nach **BRÖNSTEDT (1923)**

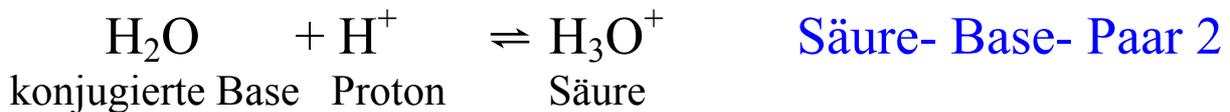
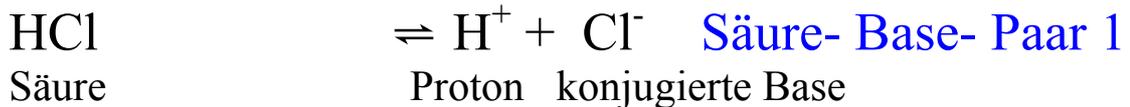
**Säuren:** Stoffe, die H<sup>+</sup>- Ionen (Protonen) abgeben  
→ **Protonendonatoren**

**Basen:** Stoffe, die H<sup>+</sup>- Ionen aufnehmen  
→ **Protonenakzeptoren**

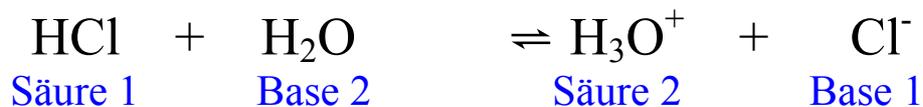


# Protolyse

Protolyse: Protonenübertragungsreaktionen, in denen ein Gleichgewicht zwischen zwei konjugierten Säure- Base- Paaren existiert.

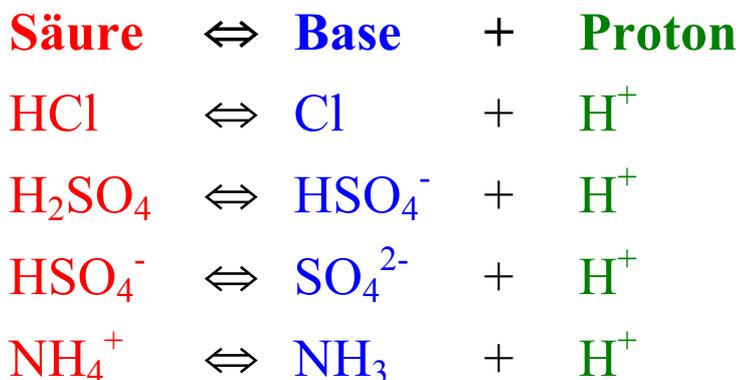


Gesamtreaktion (Protolyse):



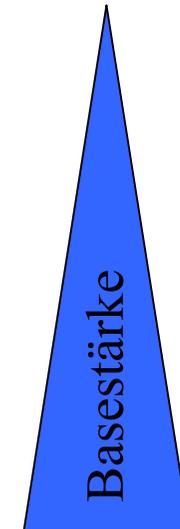
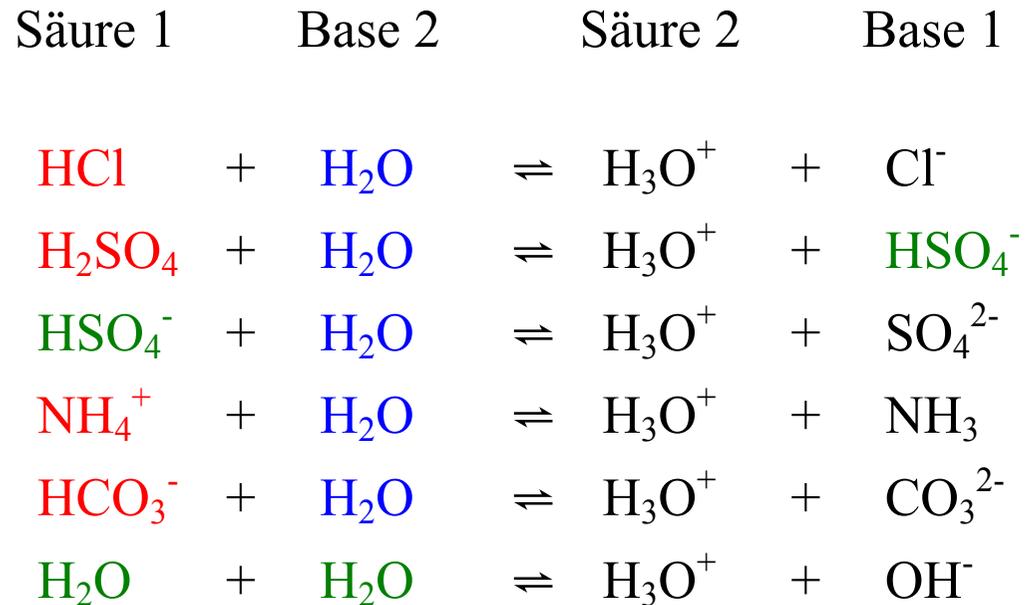
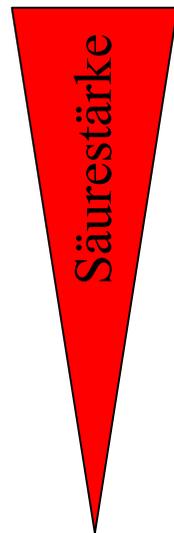
Zwei korrespondierende S- B- Paare treten so in Wechselwirkung, dass das abgegebene Proton des einen Paares vom anderen S- B- Paar aufgenommen wird.

Korrespondierende Säure- Base- Paare:





# Protolysereaktionen

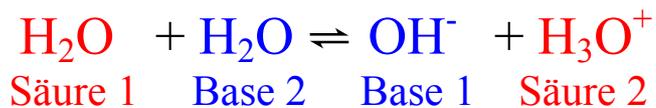
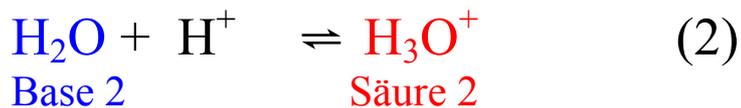
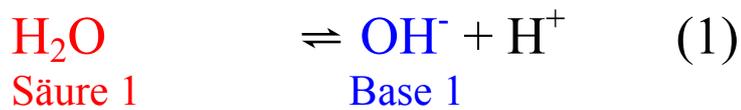


Ampholyte reagieren je nach Partner als Säure oder Base.

# Ampholyte

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

Beispiel: Wasser



starke Protolyte :      protolysieren in starkem Maße  
(vollständig)

schwache Protolyte:    protolysieren in schwachem Maße

# Autoprotolyse des Wassers



MWG: 
$$K_C = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{OH}^-}}{c_{\text{H}_2\text{O}}^2} \quad c_{\text{H}_2\text{O}} = \text{konstant}$$

$$K_C \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}^2 = c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{OH}^-}$$

$$K_W = c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{OH}^-}$$

**$K_W$ : Ionenprodukt des Wassers**

bei 25°C gilt:

$$c_{\text{H}_3\text{O}^+} = 10^{-7} \text{ mol/l}$$

$$c_{\text{OH}^-} = 10^{-7} \text{ mol/l}$$

$$K_W = 10^{-14} \text{ mol}^2 / \text{l}^2$$

$K_W$  ist temperaturabhängig:

T = 0°C	$K_W = 0,13 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2 / \text{l}^2$
T = 50°C	$K_W = 5,95 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2 / \text{l}^2$
T = 100°C	$K_W = 74 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2 / \text{l}^2$

# Der pH- Wert

...gibt in Form einer Zahl an, wie stark eine Säure oder Base ist.

Der pH- Wert ist der negative dekadische Logarithmus des Zahlenwertes der  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionenkonzentration.

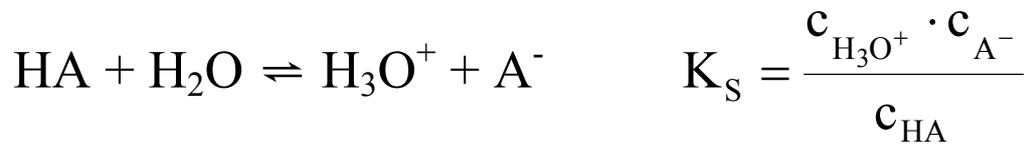
$$\text{pH} = -\lg c_{\text{H}_3\text{O}^+}$$

$\text{pH} = 7$	$\longrightarrow$	$c_{\text{H}_3\text{O}^+} = 10^{-7} \text{ mol/l}$	neutral
$\text{pH} < 7$	$\longrightarrow$	$c_{\text{H}_3\text{O}^+} > 10^{-7} \text{ mol/l}$	sauer
$\text{pH} > 7$	$\longrightarrow$	$c_{\text{H}_3\text{O}^+} < 10^{-7} \text{ mol/l}$	basisch

Beispiele:

mehrfach destilliertes Wasser	$\text{pH} = 7$
Leitungswasser (Dresden)	$\text{pH} = 6,5$
Blutflüssigkeit	$\text{pH} = 7,33$
Darmsaft	$\text{pH} = 8,3$
Magensaft	$\text{pH} = 0,9-1,6$

# pK- Wert von Säuren und Basen



$K_{S,B}$  = Säure- bzw. Basenkonstante

oft werden  $\text{p}K_S$ - bzw.  $\text{p}K_B$ - Werte verwendet:

$$\text{p}K_{S,B} = -\lg K_{S,B}$$

multipliziert man  $K_S$  und  $K_B$ , ergibt sich das Ionenprodukt des Wassers  $K_W$

$$K_S \cdot K_B = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{A}^-} \cdot c_{\text{OH}^-} \cdot c_{\text{HA}}}{c_{\text{HA}} \cdot c_{\text{A}^-}} = c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{OH}^-} = K_W$$

$$K_S \cdot K_B = K_W$$

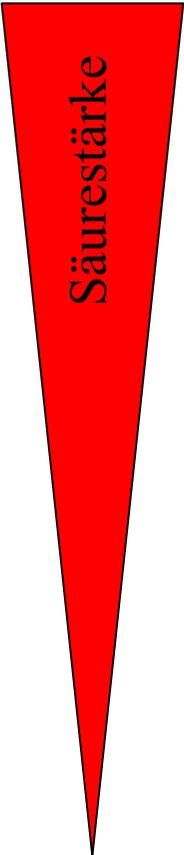
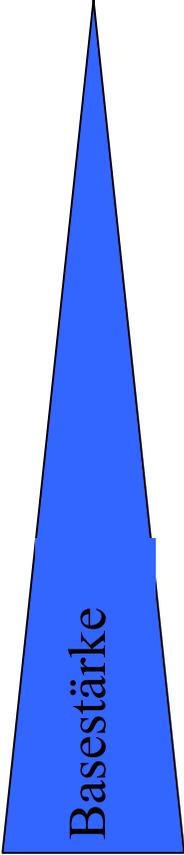
oder

$$\text{p}K_S + \text{p}K_B = 14$$



# pK<sub>S</sub>- Werte einiger Säure- Base- Paare

bei 25°C     pK<sub>S</sub> = -lg K<sub>S</sub>

	Säure	Base	pK <sub>S</sub>	
	HClO <sub>4</sub>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-10	
	HCl	Cl <sup>-</sup>	- 6,1	
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	- 3	
	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O	- 1,74	
	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	2,16	
	HF	F <sup>-</sup>	3,18	
	CH <sub>3</sub> COOH	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	4,75	
	“H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ”	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	6,35	
	H <sub>2</sub> S	HS <sup>-</sup>	6,99	
	HCN	CN <sup>-</sup>	9,21	
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NH <sub>3</sub>	9,25	
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	HO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	11,65	
	H <sub>2</sub> O	OH <sup>-</sup>	15,74	
	OH <sup>-</sup>	O <sup>2-</sup>	29	

# pH- Wert- Berechnung von Säuren

## 1. starke Säuren

vollständige Dissoziation,  $c_{\text{H}_3\text{O}^+} = c_{\text{Säure}}$

z. B.: HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

$$\text{pH} = -\lg c_{\text{H}_3\text{O}^+}$$

## 2. schwache Säuren

unvollständige Dissoziation

z. B.: CH<sub>3</sub>COOH (Essigsäure)



$$K_S = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{A}^-}}{c_{\text{Säure}}}$$

da  $c_{\text{H}_3\text{O}^+} = c_{\text{A}^-}$ , gilt: 
$$K_S = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+}^2}{c_{\text{Säure}}}$$

$$c_{\text{Säure}}(\text{Ausgangspunkt}) = c_{\text{Säure}}(\text{Gleichgewicht})$$

$$c_{\text{H}_3\text{O}^+}^2 = K_S \cdot c_{\text{Säure}}$$
$$c_{\text{H}_3\text{O}^+} = \sqrt{K_S \cdot c_{\text{Säure}}}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_S - \lg c_{\text{Säure}})$$

# Beispielaufgaben pH- Wertberechnung Säuren

## 1. Starke Säuren

$$c_{\text{HCl}} = 0,1 \text{ mol/l } (=10^{-1} \text{ mol/l})$$

$$\text{pH} = -\lg c_{\text{H}_3\text{O}^+}$$

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

$$\text{pH} = -(-1)$$

$$\text{pH} = 1$$

$$c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,1 \text{ mol/l}$$

$$\text{pH} = -\lg c_{\text{H}_3\text{O}^+}$$

$$\text{pH} = -\lg 0,2$$

$$\text{pH} = -(-0,699)$$

$$\text{pH} = 0,7$$

$$c_{\text{H}_3\text{O}^+} = 2 \cdot 0,1 \text{ mol/l}$$



## 2. schwache Säuren

$$c_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,1 \text{ mol/l} \quad \text{pK}_S = 4,75$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_S - \lg c_{\text{HA}})$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(4,75 - \lg 0,1)$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(4,75 - (-1))$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(5,75)$$

$$\text{pH} = 2,875$$

# pH- Wert- Berechnung von Basen

## 3. starke Basen

vollständige Dissoziation,  $c_{\text{OH}^-} = c_{\text{Base}}$

z. B.: NaOH, KOH

$$\begin{aligned} \text{pOH} &= -\lg c_{\text{OH}^-} \\ \text{pH} &= 14 - \text{pOH} \end{aligned}$$

Beispiel:  $c_{\text{NaOH}} = 0,01 \text{ mol/l} (=10^{-2} \text{ mol/l})$   
 $\text{pH} = 14 - (-\lg 0,01)$   
 $\text{pH} = 14 - (-(-2)) = 14 - 2$   
**pH = 12**

## 4. schwache Basen

unvollständige Dissoziation

z. B.:  $\text{NH}_3$

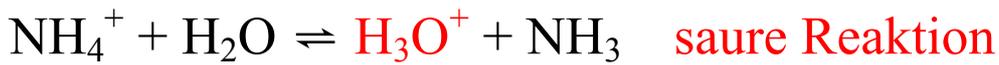
$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} (\text{pK}_B - \lg c_{\text{Base}})$$

Beispiel:  $c_{\text{NH}_3} = 0,001 \text{ mol/l}$      $\text{pK}_B = 4,75$   
 $\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} (\text{pK}_B - \lg c_{\text{Base}})$   
 $\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} (4,75 - \lg 0,001)$   
 $\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} (4,75 - (-3))$   
 $\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} (7,75)$   
 $\text{pH} = 14 - 3,875$   
**pH = 10,125**

# pH- Wert- Berechnung von Salzen

## 1. sauer protolysierende Salze

z. B.:  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (Ammoniumchlorid)



$$K_S = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{NH}_3}}{c_{\text{NH}_4^+}}$$

da  $c_{\text{H}_3\text{O}^+} = c_{\text{NH}_3}$ , gilt:  $c_{\text{H}_3\text{O}^+} = \sqrt{K_S \cdot c_{\text{NH}_4^+}}$

da  $c_{\text{NH}_4^+} \approx c_{\text{Salz}}$ , gilt:  $c_{\text{H}_3\text{O}^+} = \sqrt{K_S \cdot c_{\text{Salz}}}$

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_S - \lg c_{\text{Salz}})$$

## 2. basisch protolysierende Salze

z. B.:  $\text{NaCH}_3\text{COO}$  (Natriumacetat, NaAc)



$$K_B = \frac{c_{\text{HAc}} \cdot c_{\text{OH}^-}}{c_{\text{Ac}^-}}$$

da  $c_{\text{HAc}} = c_{\text{OH}^-}$ , gilt:  $c_{\text{OH}^-} = \sqrt{K_B \cdot c_{\text{Ac}^-}}$

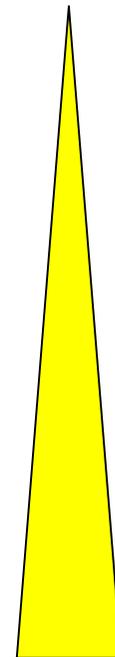
da  $c_{\text{Ac}^-} \approx c_{\text{Salz}}$ , gilt:  $c_{\text{OH}^-} = \sqrt{K_B \cdot c_{\text{Salz}}}$

$$\begin{aligned} \text{pOH} &= \frac{1}{2}(\text{p}K_B - \lg c_{\text{Salz}}) \\ \text{pH} &= 14 - \frac{1}{2}(\text{p}K_B - \lg c_{\text{Salz}}) \end{aligned}$$



# Protolysereaktionen von Salzen

Salz	+ Wasser	dissoziierte Ionen	Reaktion des Salzes	pH- Wert
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	$+ 4\text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons 2\text{Al}[\text{OH}]^{2+} + 3\text{SO}_4^{2-}$	$+ 2\text{H}_3\text{O}^+$	sauer
$\text{NH}_4\text{Cl}$	$+ \text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{Cl}^-$	$+ \text{H}_3\text{O}^+$	sauer
$\text{NaCl}$	$+ \text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$	$+ \text{H}_2\text{O}$	neutral
$\text{NaCH}_3\text{COO}$	$+ \text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{Na}^+$	$+ \text{OH}^-$	basisch
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$+ 2\text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{Na}^+$	$+ 2\text{OH}^-$	basisch



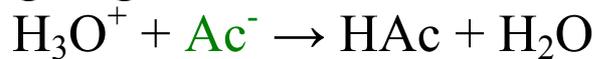
# pH- Wert von Puffersystemen

Puffer sind Lösungen, die auch bei Zugabe größerer Mengen Säure oder Base ihren **pH- Wert nur wenig ändern**. Sie bestehen aus einer schwachen Säure bzw. Base und deren jeweiligem Salz.

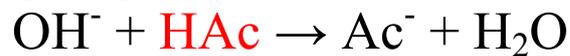
## Wirkungsweise einer Pufferlösung

z. B. Essigsäure/Natriumacetat (**HAc**/Na**Ac**)

„Wegfangen“ von  $\text{H}_3\text{O}^+$ :

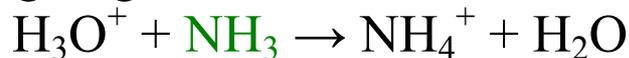


„Wegfangen“ von  $\text{OH}^-$ :

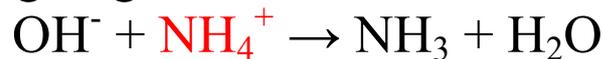


z. B. Ammoniak/Ammoniumchlorid (**NH<sub>3</sub>**/**NH<sub>4</sub>Cl**)

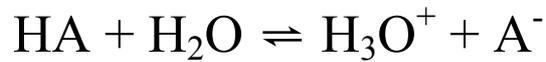
„Wegfangen“ von  $\text{H}_3\text{O}^+$ :



„Wegfangen“ von  $\text{OH}^-$ :



# Berechnung des pH- Wertes von Pufferlösungen



$$\text{pH} = \text{pK}_s + \lg \frac{c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}}}$$

die Pufferkapazität hängt ab vom Verhältnis

$$\frac{c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}}} = \frac{c_{\text{Salz}}}{c_{\text{Säure}}}$$

$$\frac{c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}}} = 1 : 1 \quad \rightarrow \text{pH} = \text{pK}_s \rightarrow \text{beste Pufferwirkung}$$

$$\frac{c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}}} = 10 : 1 \quad \rightarrow \text{pH} = \text{pK}_s + 1$$

$$\frac{c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}}} = 1 : 10 \quad \rightarrow \text{pH} = \text{pK}_s - 1$$

# Rechenbeispiel

1 Liter Acetatpuffer mit  $c_{\text{HAc}} = 1 \text{ mol/l}$   
 $c_{\text{Ac}^-} = 1 \text{ mol/l}$   
 $\text{pK}_S = 4,75$

$$\text{pH} = \text{pK}_S + \lg \frac{c_{\text{Ac}^-}}{c_{\text{HAc}}}$$

$$\text{pH} = 4,75 + \lg \frac{1}{1}$$

$$\text{pH} = 4,75$$

Zugabe von 0,1 mol  $\text{H}_3\text{O}^+$ - Ionen ( $\hat{=}$  ~10ml konz. HCl)

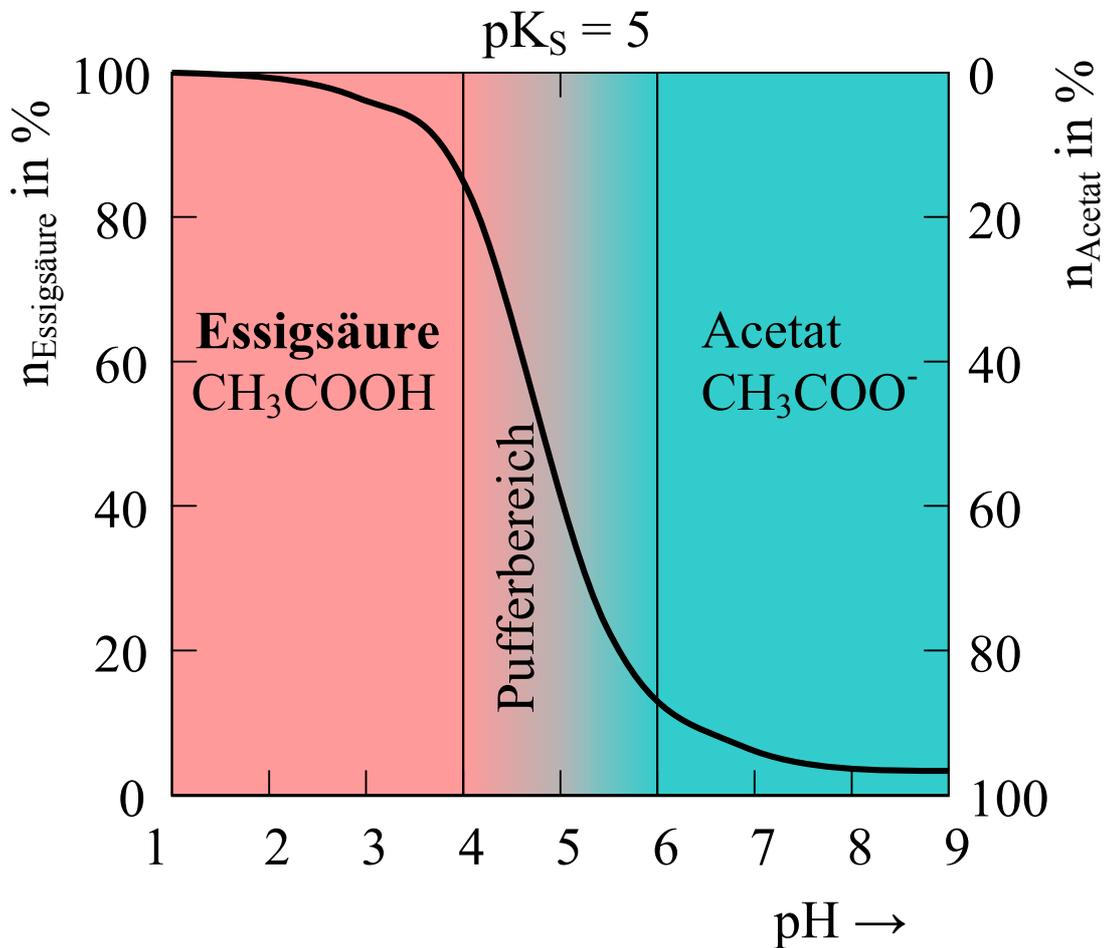
↪ Erhöhung der Konzentration  $c_{\text{HAc}}$   
 $1 \text{ mol/l} + 0,1 \text{ mol/l} = 1,1 \text{ mol/l}$

↪ Verringerung der Konzentration  $c_{\text{Ac}^-}$   
 $1 \text{ mol/l} - 0,1 \text{ mol/l} = 0,9 \text{ mol/l}$

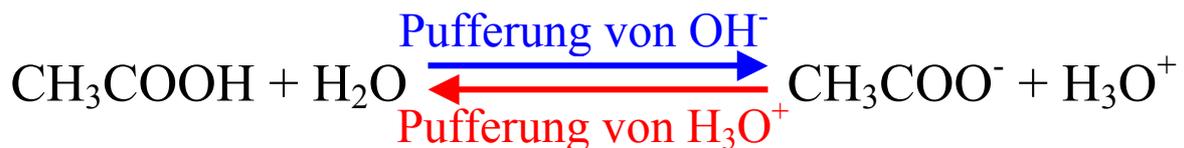
$$\text{pH} = 4,75 + \lg \frac{0,9}{1,1}$$

$$\text{pH} = 4,66$$

# Pufferungskurve einer Essigsäure- Acetat- Pufferlösung



beste Pufferwirkung bei  $\text{pH} = 4,75$ , wenn  $\frac{n_{\text{Essigsäure}}}{n_{\text{Acetat}}} = \frac{1}{1}$



# Biologische Puffersysteme

Blut: pH- Wert = 7,39 – 7,45 ( $\pm 0,2$ )

Abweichungen: pH < 7,4  $\rightarrow$  Acidose  
pH > 7,4  $\rightarrow$  Alkalose

**Mechanismus zur Sicherung des pH- Bereiches:**

1. verschiedene Puffersysteme

Säure- Base- Paare:  $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$   
 $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$

org. Verbindungen: Hämoglobin

2. Aufnahme bzw. Abgabe von  $\text{H}^+$  über die Nieren

3.  $\text{H}^+$ - Konzentration ist vom  $\text{CO}_2$ - Gehalt der Atemluft abhängig



## **Beeinflussung des Gleichgewichtes**

- bei Acidose: GG nach links verschoben  $\rightarrow c_{\text{H}^+}$  steigt  
 $\rightarrow$  Fähigkeit des Hämoglobins,  $\text{O}_2$  zu binden, sinkt  
 $\rightarrow$  Müdigkeit, Kopfschmerzen

- bei körperlicher Arbeit/Sport: zeitweilige Acidose, d. h. es wird soviel Energie benötigt, dass der vorhandene  $\text{O}_2$  nicht reicht, die Glukose vollständig zu  $\text{CO}_2$  zu oxidieren  
 $\rightarrow$  Bildung saurer Abprodukte (Milchsäure)  
 $\rightarrow$  „Muskelkater“

# Zusammenfassung pH- Wert- Berechnung

	Säuren	Basen
starke	$\text{pH} = \lg c_{\text{Säure}}$	$\text{pH} = 14 + \lg c_{\text{Base}}$ $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$
schwache	$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_S - \lg c_{\text{Säure}})$	$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} (\text{pK}_B - \lg c_{\text{Base}})$
Salze schwacher Säuren Salze schwacher Basen	$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_S - \lg c_{\text{Salz}})$	$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} (\text{pK}_B - \lg c_{\text{Salz}})$

# Bestimmung des pH- Wertes

## 1. visuelle Methoden:

Indikatorpapiere  
Indikatorlösungen

## 2. instrumentelle Methoden:

elektrochemische pH- Messung

## Indikatoren

...sind **organische Farbstoffe**, die in Abhängigkeit des pH- Wertes **ihre Farbe ändern**.

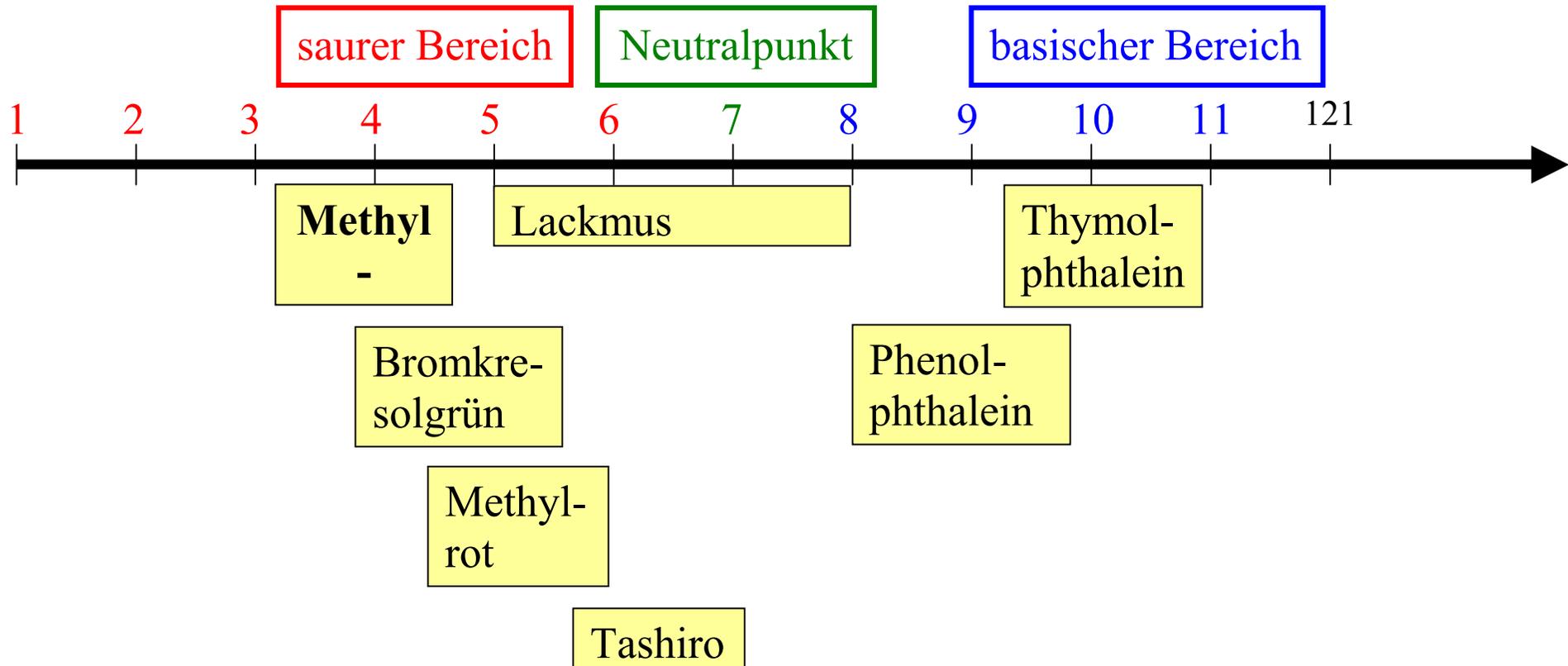
Es sind Säure- Base- Paare, deren Säureform eine andere Farbe als die konjugierte Baseform hat.

### Indikatorpapiere

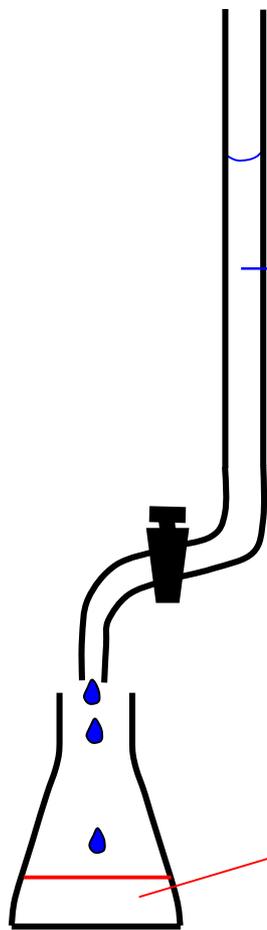
- ◆ meist mit Mischungen verschiedener Indikatoren getränkte Spezialpapiere
- ◆ der pH- Wert wird durch Vergleich mit einer pH- Skala auf  $\pm 1$  genau abgelesen

Indikator	Umschlagbereich	Farbe	
		saure Form	basische Form
Phenolphthalein	8,0-9,8	farblos	violett
Methylrot	4,4-6,2	rot	gelb
Methylorange	3,1-4,4	orange	gelb
Lackmus	5,0-8,0	hellrot	hellblau
Bromkresolgrün	3,8-5,4	gelb	blau
Tashiro (Mischindikator)	5,6-7,0	violett	grün

# Indikatorlösungen

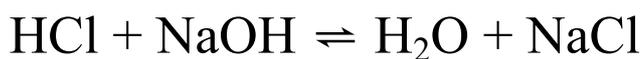


# Titration- Analysenmethode zur Bestimmung von Konzentrationen



Maßlösung mit genau bekannter Konzentration,  
z. B. NaOH mit  $c = 0,1 \text{ mol/l}$   
 $V_{\text{NaOH}} = 23,5 \text{ ml}$

Lösung mit unbekannter Konzentration, z. B. HCl  
+ geeigneter Indikator (Tashiro)  
 $V_{\text{HCl}} = 25 \text{ ml}$



$$n_{\text{HCl}} = n_{\text{NaOH}}$$

mit  $n = c \cdot V$  gilt:

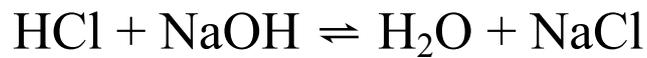
$$c_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} = c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}$$

$$c_{\text{HCl}} = \frac{c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{HCl}}}$$

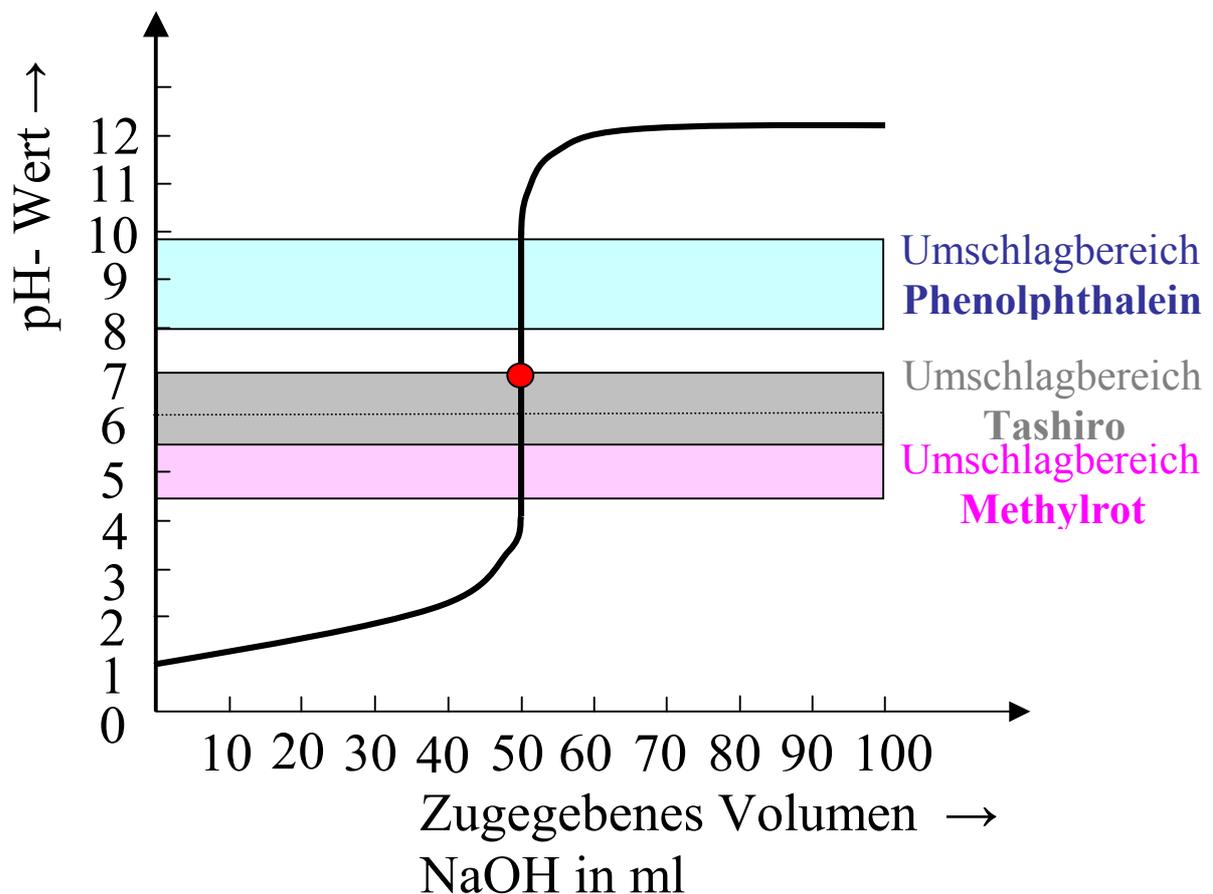
$$c_{\text{HCl}} = \frac{0,1 \text{ mol/l} \cdot 0,0235 \text{ l}}{0,025 \text{ l}}$$

$$c_{\text{HCl}} = 0,94 \text{ mol/l}$$

# Titrationsskurve

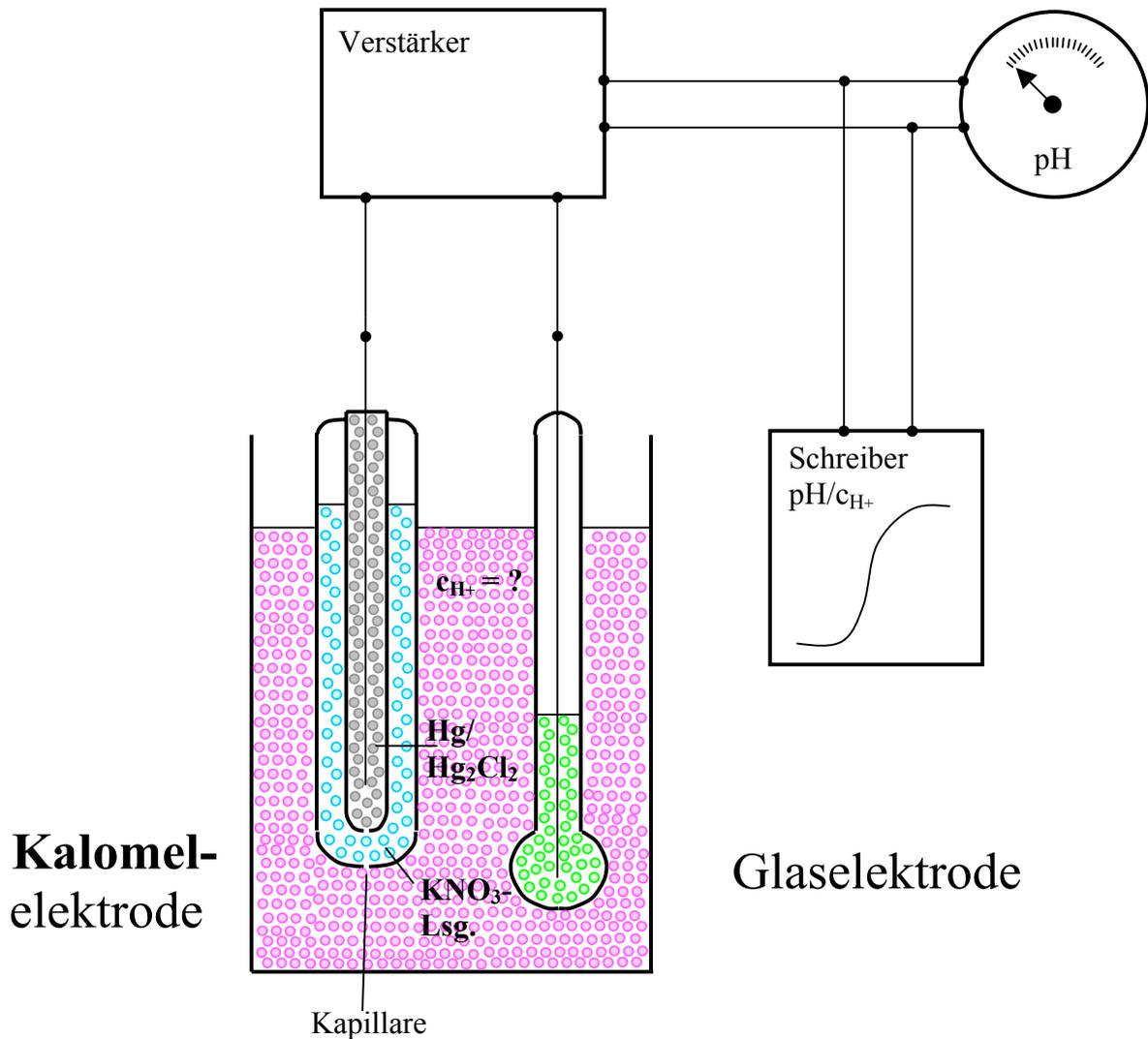


Äquivalenzpunkt: bei  $\text{pH} = 7$  haben sich gleiche Volumina NaOH mit gleichen Volumina HCl umgesetzt  $\rightarrow$   
 $n_{\text{HCl}} = n_{\text{NaOH}}$   
entspricht dem Umschlagbereich des Indikators Tashiro



● Äquivalenzpunkt

# Elektrochemische pH- Wert- Bestimmung mittels Glaselektrode



mittels Potentialdifferenz wird der pH- Wert auf  
 $\pm 10^{-2}$  pH- Einheiten genau gemessen

## Säure- Base- Theorien im Vergleich

LIEBIG um 1838	<b>S:</b> Verbindungen, die durch Metalle zu ersetzenden Wasserstoff enthalten	<b>B:</b> -
ARRHENIUS, OSTWALD um 1885	<b>S:</b> spalten in wässriger Lösung $H^+$ - Ionen ab  Neutralisation $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$	<b>B:</b> spalten in wässriger Lösung $OH^-$ - Ionen ab
BRØNSTED, LOWRY 1923	<b>S:</b> Protonendonatoren  Protolysegleichgewicht durch korrespond. S-B-Paar  $H_3O^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O + H_2O$	<b>B:</b> Protonenakzeptoren
LEWIS 1923	<b>S:</b> elektrophile Verbindungen mit unbesetztem äußeren Orbital	<b>B:</b> können freie Elektronenpaare abgeben
PEARSON 1963	<b>harte S.:</b> kleine hochgeladene Kationen mit geringer Polarisierbarkeit ( $H^+$ , $Cr^{6+}$ , $Cl^{7+}$ ) <b>weiche S.:</b> Teilchen mit leicht abspaltbaren Valenzelektronen, niedriger Ladung und großem Atomradius ( $Ag^+$ , $Cu^+$ , $I_2$ )	<b>harte B.:</b> hohe EN und geringe Polarisierbarkeit ( $H_2O$ , $F^-$ , $OH^-$ , $NH_3$ ) <b>weiche B.:</b> geringe EN und größere Polarisierbarkeit ( $I^-$ , $CN^-$ , $CO$ )