

Säuren und Basen

Säure-Base-Definitionen

Definition nach Arrhenius und Ostwald (1884)



- Säuren sind Wasserstoffverbindungen (konstitutionelles Kriterium), die in wässriger Lösung Wasserstoffionen (H^+) liefern
- Basen sind Hydroxylverbindungen (konstitutionelles Kriterium), die in wässriger Lösung Hydroxidionen (OH^-) bilden

nachteilig:

- Beschränkung auf wässrige Systeme
- bestimmte Substanzen (z.B. NH_3) weisen nicht die notwendigen konstitutionellen Merkmale auf

22.10.2014

Matthias Rainer

1

Säuren und Basen

Säure-Base-Definitionen

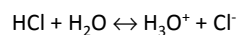
Definition nach Brønsted-Lowry (1923)

(Definition von Protolysegleichgewichten)

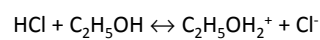


- Säuren sind Protonendonatoren (protische Säure)
- Basen sind Protonenakzeptoren (protische Base)

meist in wässrigen Lösungen:



aber auch in nicht-wässrigen Lösungsmitteln



22.10.2014

Matthias Rainer

2

Säuren und Basen

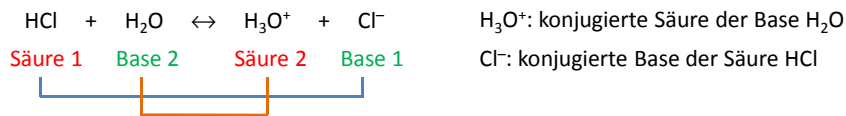
Säure-Base-Definitionen

Definition nach Brønsted-Lowry (1923)

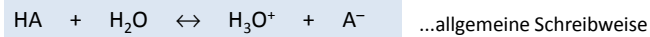
Konjugierte Säure-Base Paare (korrespondierende Säure-Base Paare)

Die Reaktionsprodukte jeder Reaktion zwischen einer Brønsted-Säure und einer Brønsted-Base (Protolyse) sind die Produkte ebenfalls wieder Säuren bzw. Basen (konjugierte Säuren bzw. Basen)

→ die Protolyse (oder auch protolytische Reaktion) ist eine chemische Reaktion, bei der ein Proton (H^+ -Ion) zwischen zwei Reaktionspartnern übertragen wird.



Ein konjugiertes Säure-Base-Paar unterscheidet sich also um ein Proton



22.10.2014

Matthias Rainer

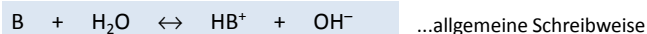
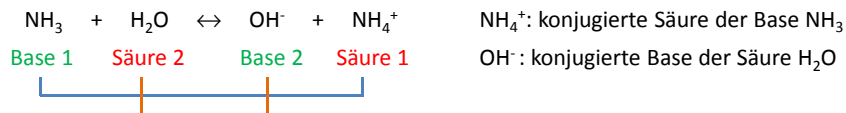
3

Säuren und Basen

Säure-Base-Definitionen

Definition nach Brønsted-Lowry (1923)

Beispiel für Basen: Bei Ammoniak wird bei der Rückreaktion das Ammonium-Ion zur Säure und das Hydroxid-Ion zur Base



Die Reaktionsgleichungen zeigen eine **interessante Eigenschaft des Wassers**: In Gegenwart der Salzsäure reagiert Wasser als Base, in Gegenwart des Ammoniaks als Säure. Wasser kann also je nach Bedingungen die Funktion einer Säure oder die einer Base wahrnehmen. Stoffe mit dieser Eigenschaft nennt man **Ampholyte**.

andere Beispiele: HSO_4^- , H_2PO_4^- und HPO_4^{2-}

22.10.2014

Matthias Rainer

4

Säuren und Basen

Säure-Base-Definitionen

Definition nach Brønsted-Lowry (1923)

Konjugierte Säure-Base Paare (korrespondierende Säure-Base Paare)

Säure		Base	
H ₂ SO ₄	⇌	HSO ₄ ⁻	+ H ⁺
HSO ₄ ⁻	⇌	SO ₄ ²⁻	+ H ⁺
NH ₄ ⁺	⇌	NH ₃	+ H ⁺
H ₃ O ⁺	⇌	H ₂ O	+ H ⁺
H ₂ O	⇌	OH ⁻	+ H ⁺
H ₃ PO ₄	⇌	H ₂ PO ₄ ⁻	+ H ⁺
H ₂ PO ₄ ⁻	⇌	HPO ₄ ²⁻	+ H ⁺

→ je stärker eine Säure, desto schwächer ihre konjugierte Base

22.10.2014

Matthias Rainer

5

Säuren und Basen

Die Autoprotolyse des Wassers

auch reines Wasser enthält Ionen (geringe, aber messbare elektrische Leitfähigkeit)



(Protonenübertragung von einem H₂O-Molekül auf ein anderes)

Massenwirkungsgesetz

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} \quad \text{bzw. } [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2$$

wobei die Wasserkonzentration [H₂O] praktisch konstant ist d.h.

→ [H₃O⁺] · [OH⁻] = K_w (**Ionenprodukt des Wassers**) = $1.0 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{l}^2$
(K_w ist konstant, allerdings stark temperaturabhängig)

→ $K_w = 1.0 \cdot 10^{-14} = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] \rightarrow L = [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_w} = 1.0 \cdot 10^{-7} \text{ M}$

→ die Konzentration von H⁺ und OH⁻ beträgt jeweils $1.0 \cdot 10^{-7} \text{ M}$

22.10.2014

Matthias Rainer

6

Säuren und Basen

Die Autoprotolyse des Wassers

Berechnen Sie die OH⁻ Ionenkonzentration einer 0.01 M ($1 \cdot 10^{-2}$) HCl:

$$K_W = 1.0 \cdot 10^{-14} = (1 \cdot 10^{-2}) \cdot [\text{OH}^-]$$

$$[\text{OH}^-] = \underline{1 \cdot 10^{-12} \text{ M}}$$

Die Lebensdauer eines H₃O⁺-Ions ist in wässrigen Lösungen sehr klein (ca. 10^{-13} s). Ursache – schneller Protonenaustausch.

→ *Protonenleitfähigkeit*

22.10.2014

Matthias Rainer

7

Säuren und Basen

Der pH-Wert

Zur Angabe der Wasserstoffionenkonzentration verwendet man den pH-Wert:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$$

...negative dekadische Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration

aus dem Ionenprodukt des Wassers ergibt sich: $\text{pH} = -\log[1.0 \cdot 10^{-7} \text{ M}]$
 $\text{pH} = 7$

$$\text{pH} + \text{pOH} = -\log K_W = 14 \quad (\text{bei } 25^\circ\text{C})$$

pH von reinem Wasser:

bei 18°C pH = 7,07

bei 22°C pH = 7,00

bei 100°C pH = 6,07

22.10.2014

Matthias Rainer

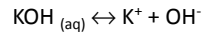
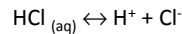
8

Säuren und Basen

Die Stärke von Säuren und Basen

Sehr starke Säuren und Basen

→ vollständig protolysiert (dissoziiert)



Massenwirkungsgesetz

$$K_S = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{Cl}^-]}{[\text{HCl}]} \quad K_B = \frac{[\text{K}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{KOH}]} \quad \rightarrow \text{Nenner sehr klein d.h. } K_S \text{ und } K_B \text{ sehr groß}$$

K_S Säurekonstante, K_B Basenkonstante

analog der Definition des pH-Wertes (neg. dek. Log.)

$$\text{p}K_S = -\log K_S$$

(Säureexponent)

$$\text{p}K_B = -\log K_B$$

(Basenexponent)

22.10.2014

Matthias Rainer

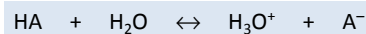
9

Säuren und Basen

Die Stärke von Säuren und Basen

Schwache Säuren und Basen

Im Gegensatz zu starken Säuren und Basen sind schwache Säuren und Basen nur teilweise in Wasser dissoziiert



Eine schwache Säure dissoziiert nur zu einem geringen Teil zu H_3O^+ und A^- (Gleichgewicht auf linker Seite)

Massenwirkungsgesetz (für Essigsäure)

$$K_S = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1.0 \cdot 10^{-5} \quad K_S = \text{sehr klein (Nenner sehr groß)}$$

22.10.2014

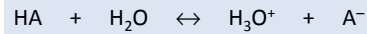
Matthias Rainer

10

Säuren und Basen

Die Stärke von Säuren und Basen

Schwache Säuren und Basen



Aus jedem dissoziierten HA entstehen je ein H_3O^+ und ein A^-

$$\rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] = x$$

Die Konzentration der nicht dissoziierten Säure HA beträgt im Gleichgewicht

$$\rightarrow [\text{HA}] - x$$

Massenwirkungsgesetz (für schwache Säuren – Gleichgewicht links)

$$K_S = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}] - x} = \frac{x \cdot x}{[\text{HA}] - x} = \frac{x^2}{[\text{HA}] - x} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{HA}] - x}$$

Da bei schwachen Säuren nur ein geringer Anteil der Säure dissoziiert gilt

$$[\text{HA}] - x \approx [\text{HA}]$$

22.10.2014

Matthias Rainer

11

Säuren und Basen

Die Stärke von Säuren und Basen

Schwache Säuren und Basen

Massenwirkungsgesetz (für schwache Säuren)

$$K_S = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{HA}] - x} \quad [\text{HA}] - x \approx [\text{HA}]$$

$$K_S = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{HA}]} \quad \text{umformen liefert}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_S \cdot [\text{HA}]} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ Konzentration} \rightarrow \text{pH Wert}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_S - \log [\text{HA}]) \quad \text{analog ergibt sich für schwache Basen}$$

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2}(\text{p}K_B - \log [\text{B}])$$

22.10.2014

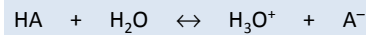
Matthias Rainer

12

Säuren und Basen

Henderson-Hasselbalch Gleichung

Die Henderson-Hasselbalch-Gleichung beschreibt die Beziehung zwischen dem pH-Wert einer **Pufferlösung** (bestehend aus einer schwachen Säure HA und einem Salz des zugehörigen Anions A⁻) und dem Konzentrationsverhältnis von Salz und Säure.



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

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

↗ *c(Säure)*
↘ *c(konjugierte Base)*

Das eingesetzte Stoffmengenverhältnis der c(Säure)/c(konjugierte Base) sollte im Bereich zwischen 1/10 und 10/1 sein, damit die Pufferlösung wirksam ist.

22.10.2014

Matthias Rainer

13

Säuren und Basen

Henderson-Hasselbalch Gleichung

Puffer: Puffer besitzen die Eigenschaft den pH-Wert von Lösungen stabil zu halten, wenn Säuren oder Basen zugegeben werden.

Puffer = Mischung aus einer Säure und ihrer konjugierten Base
bzw.

Mischung aus einer Base und ihrer konjugierten Säure

konstanter pH wichtig z.B. für biochemische Systeme

22.10.2014

Matthias Rainer

14

Säuren und Basen

Einteilung der Säurestärke in wässriger Lösung

sehr starke Säuren		pK_S	$< pK_{S(H_3O^+)} (= - 1.74)$
starke Säuren	- 1.74	$< pK_S$	< 4.5
mittelstarke Säuren	4.5	$< pK_S$	< 9.5
schwache Säuren	9.5	$< pK_S$	< 15.74
sehr schwache Säuren		pK_S	$> pK_{S(H_2O)} (= 15.74)$

22.10.2014

Matthias Rainer

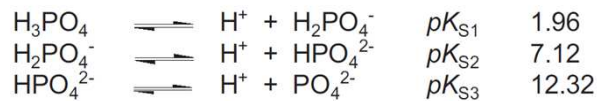
15

Säuren und Basen

Mehrprotonige Säuren oder Basen

Säuren oder Basen, die mehr als ein Proton aufnehmen oder abgeben können

Phosphorsäure H_3PO_4 (dreiprotonig)



- H_3PO_4 (Phosphorsäure) *sauer*
- $H_2PO_4^-$ (primäre Phosphate) *schwach sauer/neutral*
- HPO_4^{2-} (sekundäre Phosphate) *schwach basisch*
- PO_4^{3-} (tertiäre Phosphate) *stark basisch*

22.10.2014

Matthias Rainer

16

Maßanalyse

Maßanalyse (Volumetrie)

Bei der Volumetrie (Maßanalyse) wird zu der zu analysierenden Lösung unbekanntes Gehaltes soviel einer Lösung bekannter Konzentration – der *Maßlösung* – zugegeben, bis ein Indikationssystem den Endpunkt der Reaktion zwischen der zu bestimmenden und der Titratorsubstanz anzeigt (*Äquivalenzpunkt*).

Wichtige volumetrische Verfahren beruhen auf:

- Neutralisationsreaktionen
- Redoxreaktionen
- Komplexbildungsreaktionen
- Fällungsreaktionen

→ Der Vorgang wird als **Titration** bezeichnet u. der zu bestimmende Stoff **Titrant**

22.10.2014

Matthias Rainer

17

Maßanalyse

Maßanalyse (Volumetrie)

Eine für maßanalytische Bestimmungen verwertbare Reaktion muss folgende Bedingungen erfüllen:

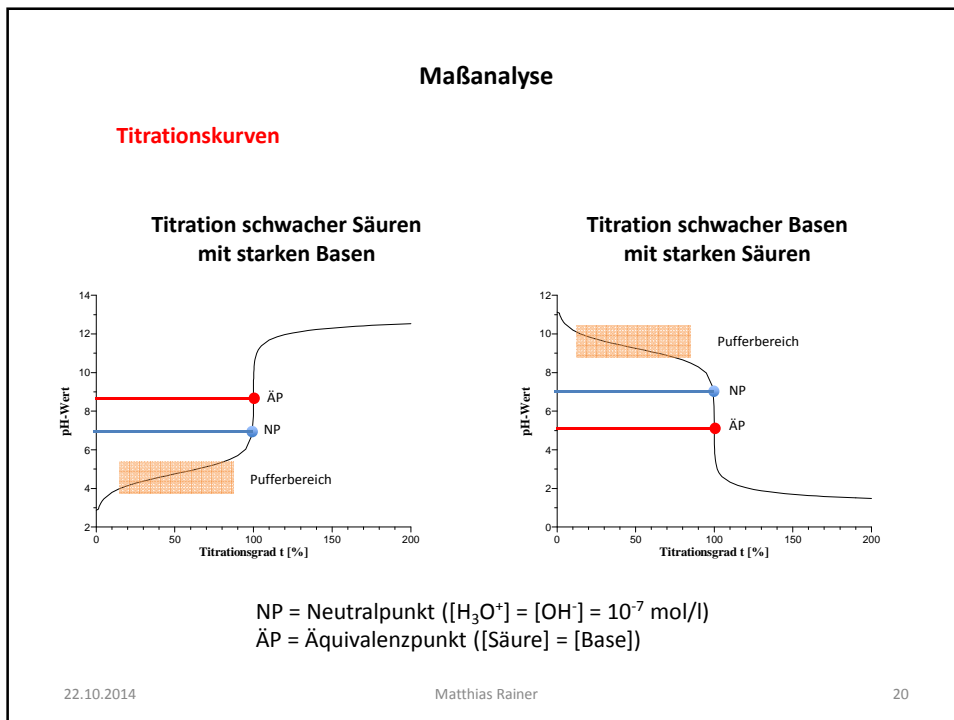
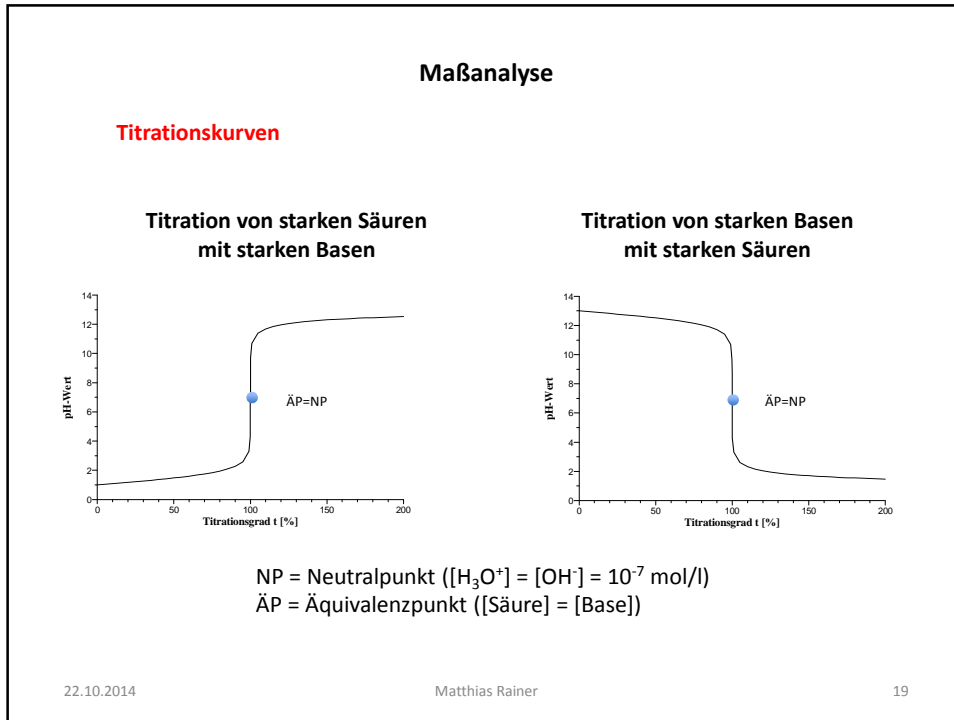
- sie muss quantitativ ablaufen,
- sie muss stöchiometrisch eindeutig sein,
- sie muss möglichst schnell ablaufen,
- es muss möglich sein, den Endpunkt der Reaktion zu erkennen.

Zur Herstellung von Maßlösungen werden eine bestimmte Menge von der *Titratorsubstanz* (**Maßlösung**) eingewogen, in einem Maßkolben auf ein bestimmtes Volumen mit Lösemittel (meist Wasser) aufgefüllt und die Konzentration in mol/L angegeben. Die Genauigkeit der Lösung wird mit sogenannten **Urtiterstoffen** überprüft und die Abweichung von der Sollkonzentration durch Multiplikation mit einem **Faktor, dem Titer**, ausgeglichen.

22.10.2014

Matthias Rainer

18




Maßanalyse

$X + T \longrightarrow XT$


Titrationstypen

1. Direkte Titration:
 Titrator wird zu Titrand bis zum Äquivalenzpunkt zugesetzt



$$n(X) = c(T) \cdot V(T)$$

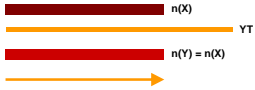
2. Rücktitration:
 Titrator 1 wird in abgemessenen Überschuss zugesetzt
 mit Titrator 2 wird bis zum Äquivalenzpunkt „zurücktitriert“



$$n(X) = n(T1) - n(T2)$$

2. Substitutions-titration:
 X wird mit YT versetzt, Y wird von X aus YT verdrängt, Y wird mit T titriert

$X + YT \longrightarrow Y + XT$
 $N(Y) = n(X)$
 $Y + T \longrightarrow YT$



$$n(Y) = n(X) = c(T) \cdot v(T)$$

22.10.2014 21

Maßanalyse

Berechnung

Acidimetrische Bestimmung von Carbonat

22.10.2014 Matthias Rainer 22

Was versteht man unter temporärer Härte und Gesamtwasserhärte?
Wie werden die beiden Härtegrade bestimmt und angegeben (Angabe der Reaktionsgleichungen! Einheiten!)?

Temporäre Härte = Carbonat-Härte

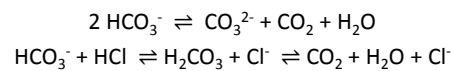
Gesamtwasserhärte = Summe der Konzentrationen der Kationen von Erdalkalimetallen im Wasser

$$1 \text{ }^\circ\text{dH} = 0.1783 \text{ mmol/l CaO}$$

$$1 \text{ }^\circ\text{dH} = 10 \text{ mg CaO auf 1 l H}_2\text{O}$$

Regenwasser kann im Boden (angereichert mit Kohlendioxid) Minerale (hauptsächlich Kalk und Gips) lösen und gewinnt dadurch je nach Bodenbeschaffenheit ein gewisses Ausmaß an "Härte"

Bestimmung der temporären Härte: Acidimetrisch



22.10.2014

Matthias Rainer

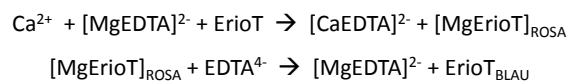
23

Was versteht man unter temporärer Härte und Gesamtwasserhärte?
Wie werden die beiden Härtegrade bestimmt und angegeben (Angabe der Reaktionsgleichungen! Einheiten!)?

Temporäre Härte = Carbonat-Härte

Gesamtwasserhärte = Summe der Konzentrationen der Kationen von Erdalkalimetallen im Wasser

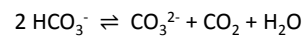
Bestimmung der Gesamtwasserhärte: Komplextometrische Substitutionsreaktion



22.10.2014

Matthias Rainer

24



Eine Erhöhung der Temperatur bewirkt, dass sich die Löslichkeit von CO_2 im Wasser verringert und dieses aus dem Wasser entweicht. Dadurch wird das Gleichgewicht in der obigen Reaktionsgleichung nach rechts auf die Seite der Carbonat-Ionen verschoben. Die Zunahme der Carbonat-Ionen-Konzentration führt zum Ausfallen der schwerer löslichen Calcium- und Magnesiumcarbonate. Man kann dies gut beobachten, denn beim Abkochen von Wasser setzt sich Kesselstein ab. Durch das Ausfallen der schwerer löslichen Carbonate verringert sich die Härte des Wassers. Deshalb wird der Anteil der Wasserhärte, der durch die gelösten Hydrogencarbonate verursacht wird als temporäre Härte bezeichnet.

Die permanente Härte wird durch die im Wasser gelösten Sulfate, Nitrate und Chloride verursacht. Es ist also die **Nichtcarbonat-Härte**. Sie ist permanent, weil sie sich nicht durch Erhitzen beseitigen lässt.

Angegeben wird die **Gesamthärte** des Wassers, die sich aus der permanenten Härte und der temporären Härte zusammensetzt.