

## 7. Tag: Säuren und Basen

### 1. Definitionen für Säuren und Basen

In früheren Zeiten wußte man nicht genau, was eine Säure und was eine Base ist. Damals wurde eine Säure als ein Stoff „definiert“, dessen wäßrige Lösung sauer schmeckte und der bei bestimmten Pflanzenfarbstoffen eine bestimmte Farbe erzeugte (z.B. läßt sie Blaukraut oder Lackmus rot werden.) Eine Base war ein Stoff, dessen Lösung bitter schmeckte, sich seifig anfühlte, Lackmus blau werden ließ und Wirkung von Säuren aufhob.

Erst mit der Zeit wurden allmählich exakte Definitionen geprägt und die Eigenschaften von Säuren und Basen in Zusammenhang mit deren Zusammensetzung und Struktur gebracht. Es gibt verschiedene Säure-Base-Definitionen.

Streng genommen müßte immer, wenn von Säuren und Basen gesprochen wird, muß deshalb die Definition mit angegeben werden, nach der diese Einteilung erfolgt.

#### 1.1. Das Arrhenius-Konzept

Svante Arrhenius veröffentlichte 1887 seine „chemische Theorie der Elektrolyte“, in der er vorschlug, dass Elektrolyte (wie z.B. NaCl) in wäßriger Lösung zu Ionen dissoziieren. (Was zu der damaligen Zeit nicht geglaubt wurde.) Arrhenius erkannte, dass die **sauren** Eigenschaften einer Lösung durch **H<sup>+</sup>-Ionen**, und die **basischen** Eigenschaften durch **OH<sup>-</sup>-Ionen** zustande kommen. Hierauf basierend wurde eine Säure als ein Stoff definiert, der in wäßriger Lösung H<sup>+</sup>-Ionen bildet, während eine Basen OH<sup>-</sup>-Ionen bildet:

- *Arrhenius-Säure: Wasserstoffverbindung, die in Wasser H<sup>+</sup>-Ionen bildet.*
- *Arrhenius-Base: Hydroxid, das in Wasser OH<sup>-</sup>-Ionen bildet.*

Die Stärke einer Säure oder Base hängt davon ab, in welchem Ausmaß die Verbindung in Wasser dissoziiert. Eine starke Säure oder Base dissoziiert vollständig. (z.B. HCl)

**Neutralisation:** Vereinigt man eine Säure mit einer Base (gleicher Konzentration), so entsteht eine Lösung, die weder sauer noch basisch reagiert. Es entsteht eine neutrale Lösung, die ein Salz enthält. (*Säure + Base @ Salz + Wasser*)

Zum Beispiel ergibt die Vereinigung von Salzsäure mit Natronlauge eine harmlose Kochsalzlösung. Eine solche Umsetzung wird als **Neutralisation** bezeichnet. Die eigentliche chemische Reaktion jeder Neutralisation ist die Vereinigung von H<sup>+</sup>-Ionen und OH<sup>-</sup>-Ionen zu Wassermolekülen.

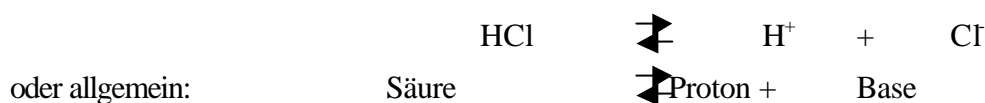
Ein schwerwiegender Nachteil des Arrhenius-Konzeptes ist seine Beschränkung auf wäßrige Lösungen und dass es in kondensierten Phasen keine freien H<sup>+</sup>-Ionen gibt, da diese in wässrigen Systemen immer als H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>-Ionen (Oxonium Ionen) vorliegen.

## 1.2. Das Brönsted-Konzept

1923 hat Johannes Brönsted ein erweitertes Konzept für Säuren und Basen entwickelt, das heutzutage benutzt wird. Danach ist eine **Säure** eine Substanz, die Protonen abgeben kann, also ein **Protonen-Donator**. Eine **Base** kann Protonen aufnehmen, sie ist ein **Protonen-Akzeptor**:

- *Brönsted-Säure:*            *Protonen-Donator*
- *Brönsted-Base:*            *Protonen-Akzeptor*

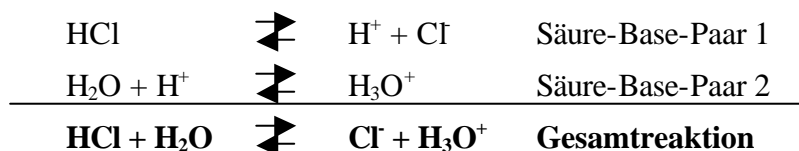
Zum Beispiel kann HCl als Säure reagieren, da sie Protonen abgeben kann. Das dabei entstehende Cl<sup>-</sup> - Ion kann als Base reagieren, da es Protonen aufnehmen kann. Die durch Protonenabspaltung aus einer Säure entstehende Base bezeichnet man als **konjugierte Base**. Cl<sup>-</sup> ist also die konjugierte Base von HCl:



Säure und konjugierte Base bilden zusammen ein **Säure-Base-Paar**. An einer Säure-Base-Reaktion sind immer **zwei** Säure-Base-Paare beteiligt. (Ähnlich wie bei Redox-Reaktionen, wo ein Stoff nicht oxidiert werden kann, ohne dass ein anderer reduziert wird.)

Eine Säure kann also kein Proton abgeben, wenn keine Base das Proton aufnimmt!

Bei der Protonenübertragungsreaktion (auch: Protolysereaktion) von HCl in Wasser liegen beispielsweise folgende zwei Säure-Base-Paare vor:



Eine Säure-Base-Reaktion ist eine Gleichgewichtsreaktion, für die man das Massenwirkungsgesetz aufstellen kann. Je weiter das Gleichgewicht auf der rechten Seite liegt, desto stärker ist die Säure.

Wichtig ist, dass das Brönsted-Konzept mit der Arrhenius-Theorie nicht im Widerspruch steht, sondern sie lediglich erweitert. Die Brönstedsche Säure-Base-Theorie ist in folgenden Punkten allgemeiner als die Theorie von Arrhenius:

- Säuren und Basen sind nicht fixierte Stoffklassen, sondern nach ihrer Funktion definiert. Der Unterschied zeigt sich deutlich bei Stoffen, die je nach Reaktionspartner sowohl als Säure als auch als Base reagieren können. (z.B. HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> und H<sub>2</sub>O = amphotere Stoffe))
- Nicht nur neutrale Moleküle, sondern auch Kationen oder Anionen können als Säuren und Basen fungieren (z.B. NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, CN<sup>-</sup>)
- Basen sind nicht nur Metallhydroxide, sondern auch Stoffe, die keine Hydroxid-Ionen enthalten. (z.B. CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>3</sub>)

### 1.3. Das Lewis-Konzept

Nachteil des Brönsted-Konzeptes ist, dass Brönsted-Säuren immer Wasserstoffverbindungen sein müssen und Säure-Base-Reaktionen Protonenübertragungsreaktionen sind.

Gilbert N. Lewis entwickelte 1923 ein noch allgemeineres Konzept. Demnach sind **Lewis-Säuren** Teilchen, die unter Bildung einer kovalenten Bindung ein Elektronenpaar aufnehmen können (**Elektronenpaarakzeptoren**). **Lewis-Basen** sind Teilchen, die ein freies Elektronenpaar besitzen, das zur Ausbildung einer kovalenten (genauer: koordinativen) Bindung geeignet ist (**Elektronenpaardonatoren**):

- *Lewis-Säure:* *Elektronenpaar-Akzeptor*
- *Lewis-Base:* *Elektronenpaar-Donator*

Beispiele für Lewis-Säuren sind  $\text{BF}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ .

Beispiele für Lewis-Basen sind  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{Cl}^-$ .

Die Lewis-Säure-Base-Reaktionen (z.B.  $\text{BF}_3 + \text{F}^- \rightarrow \text{BF}_4^-$ ) sind sehr vielfältig. Das Lewis-Konzept steht nicht im Widerspruch zur Brönsted-Theorie, sondern erweitert sie lediglich. Für Säure-Base-Reaktionen in wässriger Lösung ist die Brönsted-Theorie meistens jedoch völlig ausreichend und daher soll die Lewis-Theorie nicht weiter ausgeführt werden.

## 2. pH-Wert und pOH-Wert

Nach Arrhenius ist also eine Lösung umso saurer, je mehr  $\text{H}^+$ -Ionen (genauer  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen) eine wässrige Lösung enthält. Als **Maß des Säuregrades** der Lösung (Acidität), wird aber nicht die  $\text{H}^+$ -Ionenkonzentration selbst benutzt, da man dann sehr unpraktische Zahlenwerte (ca. 0,00000000000001 bis 1 mol/L) erhalten würde, sondern den **pH-Wert** (ca. 0 bis 14).

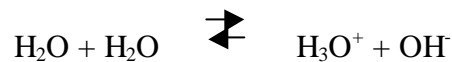
**Definition:** Der pH-Wert ist der negativ dekadische Logarithmus des Zahlenwertes der  $\text{H}^+$ -Ionenkonzentration.

$$pH = -\lg \left( \frac{[\text{H}^+]}{\frac{\text{mol}}{\text{L}}} \right)$$

Analog hierzu wird der Grad der Basizität mit dem pOH-Wert angegeben, der definiert ist als der negativ dekadische Logarithmus des Zahlenwertes der  $\text{OH}^-$ -Ionenkonzentration.

$$pOH = -\lg \left( \frac{[\text{OH}^-]}{\frac{\text{mol}}{\text{L}}} \right)$$

Wir betrachten nun reines Wasser. In reinem Wasser liegt folgendes Gleichgewicht vor:



Auf diese Reaktion kann das Massenwirkungsgesetz angewendet werden:

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

Das Gleichgewicht dieser Reaktion liegt weit auf der linken Seite, es reagieren nur wenige Wassermoleküle miteinander. Daher bleibt die Konzentration von Wasser (ca. 56 mol/L) praktisch konstant und wird in die Gleichgewichtskonstante einbezogen.

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14} \frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2}$$

$K_w$  wird als das **Ionenprodukt** des Wassers bezeichnet und hat den Wert  $10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ .

In wässrigen Lösungen ist das Produkt der Konzentrationen der  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen und  $\text{OH}^-$ -Ionen immer konstant. Durch Logarithmieren erhält man:

$$pK_w = pH + pOH = 14$$

Da diese einfache Beziehung zwischen pH- und pOH-Wert besteht, benutzt man in der Praxis nur den pH-Wert. Für eine reine, neutrale Lösung von Wasser haben wir die gleiche Konzentration von  $\text{H}^+$ - und  $\text{OH}^-$ -Ionen ( $10^{-7} \text{ mol/L}$ ) und einen pH-Wert von 7.

*Lösungen mit einem pH-Wert <7 werden als sauer und mit einem pH-Wert >7 als basisch (oder alkalisch) bezeichnet.*

### 3. Säurestärke

Die Stärke einer Säure kann aus dem Massenwirkungsgesetz ermittelt werden. Die Gleichgewichtskonstante K ist ein Maß für die Stärke einer Säure. Diese Gleichgewichtskonstante wird auch als Säurekonstante  $K_s$  bezeichnet. Für die allgemeine Reaktion einer Säure HA mit Wasser:



lautet das MWG:

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

Man gibt analog wie beim pH-Wert die Säurekonstante als den negativen dekadischen Logarithmus des Zahlenwertes der Säurekonstante  $K_s$  an:

$$pK_s = -\lg K_s$$

Tabelle 1 gibt einige  $pK_S$ -Werte wieder. Je kleiner der  $pK_S$ -Wert, desto stärker die Säure.

Tabelle 1:  $pK_S$ -Werte einiger Säure-Base-Paare (bei 25 °C)

Säure (HA)	Base (A <sup>-</sup> )	$pK_S$	$K_S$
HCl	Cl <sup>-</sup>	- 7	$10^7$
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	- 3	$10^3$
CH <sub>3</sub> COOH	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	+ 4,75	$10^{-4,75}$
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NH <sub>3</sub>	+ 9,25	$10^{-9,25}$

## 4. Berechnung des pH-Wertes starker und schwacher Säuren

### 4.1.1. Starke Säuren

Das Protolysegleichgewicht einer starken Säure (z.B. HCl), liegt sehr weit auf der rechten Seite. Praktisch alle Moleküle reagieren mit Wasser, so dass pro Molekül ein H<sup>+</sup>-Ion entsteht. Die H<sup>+</sup>-Ionenkonzentration ist demnach gleich der Konzentration der Säure HCl, und der pH-Wert kann nach der Beziehung:

$$pH = - \lg [\text{Säure}]$$

berechnet werden.

### 4.1.2. Schwache Säuren

Bei Säuren, die nicht vollständig protolysiert sind, muß zur Berechnung des pH-Wertes das Massenwirkungsgesetz auf das Protolysegleichgewicht angewendet werden. Für eine einprotonige, schwache Säure gilt die Näherungsgleichung (Herleitung siehe Riedel; S.303):

$$pH = \frac{pK_S - \lg [\text{Säure}]}{2}$$

### 4.1.3. Starke und schwache Basen

Analoges gilt für die Berechnung des pOH-Wertes von Basen.

## 5. Titrationskurven

Bei einer **Säure-Base-Titration** wird die Konzentration einer Säure durch die zugegebene Menge von einer Base mit einer definierten Konzentration ermittelt. (oder umgekehrt)

Unter **Titrationskurven** versteht man die graphische Darstellung des pH-Werts (y-Achse) als Funktion der der zugegebenen Säuremenge (bzw. Basemenge; auf der x-Achse) einer Säure-Base-Titration. Häufig wird statt der zugegebenen Säuremenge der *Titrationegrad*  $t$  angegeben. Dieser nimmt bei vollständiger Neutralisation den Wert 1 ein.

### 5.1. Titration einer starken Säure mit einer starken Base

Wird eine starke Säure mit einer starken Base titriert, werden nach und nach die freien Protonen in der Lösung durch die zugegebenen Hydroxid-Ionen neutralisiert. Der pH-Wert wird nach und nach zunehmen und am Äquivalenzpunkt sprunghaft ansteigen. Am Äquivalenzpunkt ist die gesamte Menge an Säure neutralisiert, der pH-Wert der Lösung beträgt am Äquivalenzpunkt 7. Die  $H^+$ -Ionenkonzentration der Lösung kommt nur noch durch die Eigendissoziation des Wassers zustande. Zur Bestimmung des Äquivalenzpunktes kann man den pH-Wert während der Titration messen und die Titrationskurve aufzeichnen. Der Wendepunkt der Kurve entspricht dem Äquivalenzpunkt. Einfacher ist es, der Lösung einige Tropfen Indikatorlösung zuzusetzen.

### 5.2. Titration einer schwachen Säure mit einer starken Base

Bei dieser Art der Titration liegt der Äquivalenzpunkt nicht mehr bei pH 7, weil das durch die Titration entstehende Salz nicht neutral reagiert, sondern leicht alkalisch ist. Nehmen wir z.B. die Titration von Essigsäure, dann hat das entstehende Natriumacetat einen pH-Wert von etwa 9. Weitere Unterschiede zur oben genannten Titrationsart bestehen in:

- Einem höheren Ausgangswert für den pH-Wert der Lösung (Da Essigsäure eine schwache Säure ist.)
- Einen Pufferbereich, der bei Titration von 50% der Essigsäure (bzw. Titrationsgrad  $\tau = 0,5$ ) durch einen Wendepunkt verläuft.

## 6. Literatur

- [1] E. Riedel: Anorganische Chemie. de Gruyter Verlag, Berlin, 2. Auflage (1990), 250, 275.
- [2] C.E. Mortimer: Chemie – Das Basiswissen der Chemie. Thieme Verlag, Stuttgart, 5. Auflage (1987), 253.