minærva

CL

3

SKRIPT

Säure-Base-Gleichgewichte

Erklärskript

Die Aufgaben 136–181 zu diesem Skript stehen im Aufgabenskript, die Lösungen im Lösungsskript. Verweise auf Aufgaben sind Links.

Chemie – Leistungsfach Kursstufe

Pirmin Gohn

Nutzungshinweis: Dieses Skript darf nur im Rahmen des Unterrichts verwendet werden; insbesondere ist die eigenständige Weitergabe untersagt.

Lernen mit minærva

Dieses Skript ist ein Teil von minærva. Alles gehört zusammen: Jedes Thema führt von der Erklärung zum Üben, zum Ausprobieren und ins große Bild.

minaerva.de

Skripte Verstehen
Der Stoff zum Nachlesen: Erklärungen, Herleitungen, Beispiele und typische Fehler.
minaerva.de

noctua Üben
Fragen zu jedem Abschnitt, mit sofortiger Rückmeldung.
noctua.minaerva.de

fabrica Ausprobieren
Versuche und Anschauungen zum Selbermessen und Anfassen, ohne Konto, auch auf dem iPad.
fabrica.minaerva.de

tela Vernetzen
Das Wissensnetz: worauf ein Thema aufbaut und wohin es führt.
tela.minaerva.de

So greifen die Skripte ineinander

Erklärskripte	Chemie-Leistungsfach: CL0 mit den Grundlagen aus der Mittelstufe und acht Themenskripte CL1–CL8 nach den Themenbereichen des Bildungsplans, mit dem Stoff, aber ohne Aufgaben. Unter jeder Abschnittsüberschrift steht, zu welcher Teilkompetenz des Bildungsplans er gehört.
Aufgabenskript	Ein gemeinsames Aufgabenskript für alle Themen. Die Erklärskripte verweisen darauf; jede Aufgaben-, Abbildungs- und Tabellennummer gibt es in der Reihe nur einmal.
Lösungsskript	Die Lösungen zu allen Aufgaben, mit denselben Nummern.
Kompakt	CL-K: alle Formeln, Reaktionen und wichtigen Abbildungen auf wenigen Seiten, zum schnellen Wiederholen.

Am Ende vieler Abschnitte stehen Links zur passenden Übung, zum Versuch und ins Wissensnetz. In der PDF-Datei lassen sie sich direkt antippen.

Inhaltsverzeichnis

Worum es geht 4
1 Säuren und Basen nach Brønsted 5
1.1 Von Arrhenius zu Brønsted 5
1.2 Korrespondierende Säure-Base-Paare 5
1.3 Wasser als Ampholyt 6
1.4 Säuren und Basen in Wasser 6
2 Nachweis von Ammonium- und Carbonat-Ionen 8
2.1 Nachweis von Ammonium-Ionen 8
2.2 Nachweis von Carbonat-Ionen 9
3 Autoprotolyse des Wassers und pH-Wert 10
3.1 Die Autoprotolyse 10
3.2 Der pH-Wert 10
3.3 Neutral ist nicht immer pH 7 11
4 Säurekonstante und Basenkonstante 13
4.1 Herleitung der Säurekonstante aus dem Massenwirkungsgesetz 13
4.2 Säure- und Basenkonstante eines Paares 13
4.3 Säuren und Basen klassifizieren 13
4.4 Wo liegt das Gleichgewicht einer Protolyse? 15
4.5 Säurestärke und Molekülbau 16
5 pH-Werte berechnen 17
5.1 Starke Säuren 17
5.2 Starke Basen und Hydroxid-Lösungen 17
5.3 Schwache Säuren 17
5.4 Schwache Basen und Salzlösungen 18
6 Säure-Base-Titration 20
6.1 Das Prinzip der Maßanalyse 20
6.2 Titrationskurve: starke Säure mit starker Base 21
6.3 Titrationskurve: schwache Säure mit starker Base 21
6.4 Titration einer schwachen Base 23
7 Titrationskurven mehrprotoniger Säuren 24
7.1 Phosphorsäure: drei Stufen, zwei Sprünge 24
7.2 Schwefelsäure: zwei Protonen, ein Sprung 25
7.3 Kohlensäure und Carbonat 25
8 Konduktometrische Titration 27
8.1 Leitfähigkeit von Ionenlösungen 27
8.2 Titrationskurven der Konduktometrie 27
9 Indikatoren und Dünnschichtchromatografie 29
9.1 Indikatoren sind schwache Säuren 29
9.2 Den passenden Indikator wählen 30
9.3 Woraus besteht Universalindikator? Dünnschichtchromatografie 30
10 Puffersysteme 33
10.1 Wie ein Puffer wirkt 33
10.2 Die Henderson-Hasselbalch-Gleichung 33
10.3 Pufferbereich und Pufferkapazität 34
10.4 Puffer in Natur, Körper und Technik 34

Worum es geht

Im Blut eines gesunden Menschen liegt der pH-Wert zwischen 7,35 und 7,45. Sinkt er dauerhaft unter 7,0 oder steigt er über 7,8, ist das lebensgefährlich. Dabei entstehen im Stoffwechsel ständig Säuren: Bei jedem Atemzug, bei jeder Anstrengung, mit jeder Mahlzeit. Dass der pH-Wert trotzdem fast konstant bleibt, verdankt der Körper **Puffersystemen**, deren Wirkung sich mit wenigen Gleichungen genau beschreiben lässt. Ganz anders im Meer: Weil die Ozeane einen Teil des Kohlenstoffdioxids aufnehmen, das der Mensch ausstößt, ist ihr pH-Wert an der Oberfläche seit Beginn der Industrialisierung von etwa 8,2 auf etwa 8,1 gesunken. Das klingt nach wenig, bedeutet aber gut ein Viertel mehr Oxonium-Ionen, mit Folgen für Muscheln, Schnecken und Korallen, die Kalkschalen bauen.

Dieses Skript zeigt, wie man Säuren und Basen auf der Teilchenebene versteht und ihr Verhalten **quantitativ** vorhersagt. Am Anfang steht die Theorie von Brønsted: Säuren geben Protonen ab, Basen nehmen sie auf. Weil diese Reaktionen umkehrbar sind, lassen sie sich mit dem Massenwirkungsgesetz beschreiben (CL2). Daraus folgen die Säurekonstante, die Einteilung in starke und schwache Säuren und Basen, der pH-Wert und seine Berechnung. Im zweiten Teil geht es um Experimente und Anwendungen: Nachweisreaktionen, die Titration mit ihren Titrationskurven, die Leitfähigkeitsmessung, Indikatoren und ihre Trennung durch Chromatografie und schließlich die Puffer.

> **Säure-Base-Gleichgewichte im Lehrplan.** Bildungsplan Chemie (Fassung 2022), Leistungsfach: 3.4.3 (1)–(16). Die Marken unter den Überschriften sagen genau, welcher Abschnitt zu welcher Teilkompetenz gehört.

Lehrplan-Marken. Unter jeder Abschnittsüberschrift steht, zu welcher Teilkompetenz des Bildungsplans Chemie (Baden-Württemberg, Fassung 2022, Leistungsfach, Abschnitt 3.4) der Abschnitt gehört, z. B. `BP 3.4.3 (5)`. In Chemie gibt es 2027 keine Schwerpunktthemen: Schriftlich geprüft wird der ganze Plan (Marke `Abi 2027`), nur Themenbereich 3.4.8 kommt allein in der mündlichen Prüfung dran (Marke `2027 nur mündlich`). Hilfsmittel im Abitur sind die Formelsammlung des IQB und der Taschenrechner. Ihr Anhang enthält ein Periodensystem, Tabellen mit pK_S-Werten, Indikatoren und Standardpotenzialen; Bildungsenthalpien und Standardentropien stehen nicht darin – diese Daten liefert die Aufgabe.

Die Aufgaben zu diesem Skript stehen im Aufgabenskript der Reihe, die Lösungen im Lösungsskript; in der Vollfassung folgen sie direkt auf den Erklärteil. Jedes Kapitel endet mit einem Kasten der Fachbegriffe und einem Verweis auf passende Übungen in **noctua**. Die nötigen Daten, vor allem die pK_S-Werte, stehen in Tabelle 19 in Kapitel 4. Im Abitur stehen pK_S- und pK_B-Werte sowie die Umschlagbereiche der Indikatoren in der IQB-Formelsammlung, die als Hilfsmittel zugelassen ist; die Werte dieses Skripts stimmen mit ihr überein. Weitere Daten liefert das Material der Aufgabe. Wo nichts anderes steht, gelten alle Werte für 25 °C.

1 Säuren und Basen nach Brønsted

BP 3.4.3 (1), 3.4.3 (2) Abi 2027

Salzsäure und Natronlauge kennt man aus der Mittelstufe: Die eine färbt Universalindikator rot, die andere blau, und beim Mischen in passenden Mengen entsteht eine neutrale Kochsalzlösung. Doch was macht einen Stoff zur Säure? Warum ist Ammoniak eine Base, obwohl es kein Hydroxid-Ion enthält? Und warum reagiert gasförmiger Chlorwasserstoff mit gasförmigem Ammoniak zu einem weißen Rauch, ganz ohne Wasser?

1.1 Von Arrhenius zu Brønsted

Der schwedische Chemiker Svante Arrhenius erklärte 1887 Säuren als Stoffe, die in Wasser Wasserstoff-Ionen H^+ bilden, und Basen als Stoffe, die Hydroxid-Ionen OH^- bilden. Diese Vorstellung erklärt viel, hat aber Lücken: Ammoniak-Lösung ist alkalisch, obwohl das Ammoniak-Molekül gar kein Hydroxid-Ion enthält. Säure-Base-Reaktionen laufen auch ohne Wasser ab. Und ein freies Wasserstoff-Ion, also ein nacktes Proton, kann es in Wasser gar nicht geben.

1923 schlugen der Däne Johannes Nicolaus Brønsted und der Engländer Thomas Martin Lowry unabhängig voneinander eine allgemeinere Theorie vor. Sie betrachtet nicht Stoffe, sondern **Teilchen**, und sie beschreibt die Säure-Base-Reaktion als Übergang eines Protons von einem Teilchen auf ein anderes.

Definition

Eine **Brønsted-Säure** ist ein Teilchen, das ein Proton abgeben kann (**Protonendonator**). Eine **Brønsted-Base** ist ein Teilchen, das ein Proton aufnehmen kann (**Protonenakzeptor**). Eine **Säure-Base-Reaktion** oder **Protolyse** ist ein Protonenübergang von einer Säure auf eine Base.

Das ist das **Donator-Akzeptor-Prinzip**: Ein Teilchen gibt etwas ab, ein anderes nimmt es auf, beides geschieht gleichzeitig. Dasselbe Prinzip begegnet in CL7 wieder, dort werden Elektronen statt Protonen übertragen (Redoxreaktionen).

Was braucht ein Teilchen, um Säure oder Base zu sein? Eine Säure braucht ein Wasserstoff-Atom, das **polar** gebunden ist, meist an ein stark elektronegatives Atom wie Sauerstoff, Stickstoff oder ein Halogen. Bei der Abgabe des Protons bleibt das bindende Elektronenpaar beim Rest zurück. Eine Base braucht ein **freies Elektronenpaar**, an das sich das Proton binden kann. Abbildung 59 zeigt die Lewis-Formeln der wichtigsten Teilchen dieses Skripts.

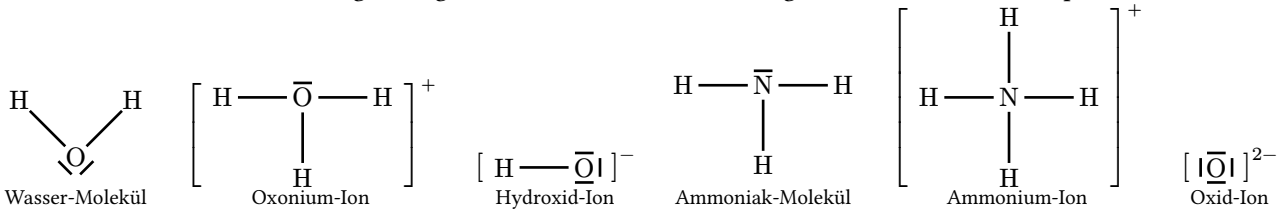


Abbildung 59: Lewis-Formeln. Die freien Elektronenpaare (Striche am Atom) machen Wasser-Molekül, Hydroxid-Ion, Ammoniak-Molekül und Oxid-Ion zu Protonenakzeptoren.

1.2 Korrespondierende Säure-Base-Paare

Leitet man Chlorwasserstoff in Wasser, gibt jedes Chlorwasserstoff-Molekül ein Proton an ein Wasser-Molekül ab. Es entstehen ein Chlorid-Ion und ein **Oxonium-Ion** H_3O^+:

$$HCl + H_2O \rightarrow Cl^- + H_3O^+$$

Das Proton bindet sich an ein freies Elektronenpaar des Sauerstoff-Atoms. In Wirklichkeit ist das Oxonium-Ion selbst noch von weiteren Wasser-Molekülen umgeben (hydratisiert); man schreibt trotzdem vereinfacht H_3O^+.

Die Teilchen auf der rechten Seite können ihrerseits als Säure oder Base wirken: Das Oxonium-Ion kann ein Proton abgeben und wird wieder zum Wasser-Molekül, das Chlorid-Ion kann (wenn auch nur äußerst schwach) ein Proton aufnehmen. Zu jeder Säure gehört so eine Base, die aus ihr durch Abgabe eines Protons entsteht:

$$\text{Säure} \rightleftharpoons \text{korrespondierende Base} + H^+$$

Definition

Eine Säure und die Base, die aus ihr durch Abgabe eines Protons entsteht, bilden ein **korrespondierendes Säure-Base-Paar** (auch **konjugiertes Paar**), zum Beispiel HCl/Cl^-, H_3O^+/H_2O, NH_4^+/NH_3. An jeder Protolyse sind zwei Paare beteiligt.

Die Teilgleichung „Säure ⇌ Base + H^+“ beschreibt keine Reaktion, die für sich allein abläuft: Ein Proton wird nur abgegeben, wenn eine Base es aufnimmt. Abbildung 60 zeigt das Schema mit den beiden Paaren.

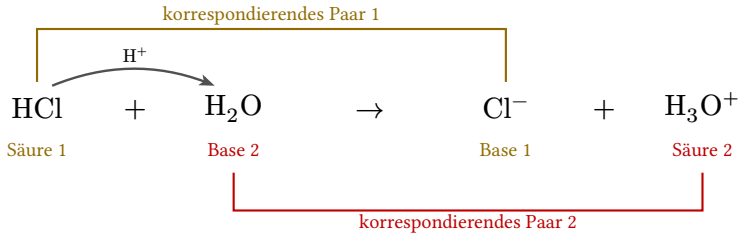


Abbildung 60: Protolyse von Chlorwasserstoff mit Wasser. Säure 1 gibt ein Proton an Base 2 ab; Säure 1 und Base 1 sowie Base 2 und Säure 2 bilden je ein korrespondierendes Paar.

1.3 Wasser als Ampholyt

In der Reaktion mit Chlorwasserstoff ist das Wasser-Molekül eine Base. Leitet man dagegen Ammoniak in Wasser, gibt ein Wasser-Molekül ein Proton an das Ammoniak-Molekül ab, und es entstehen ein **Ammonium-Ion** und ein **Hydroxid-Ion**:

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

Jetzt ist das Wasser-Molekül die Säure. Deshalb ist Ammoniak-Lösung alkalisch, obwohl das Ammoniak-Molekül selbst kein Hydroxid-Ion enthält: Die Hydroxid-Ionen stammen aus dem Wasser.

Definition

Ein Teilchen, das je nach Reaktionspartner als Säure oder als Base reagieren kann, heißt **Ampholyt** oder **amphoteres Teilchen**. Beispiele: H_2O (Paare H_3O^+/H_2O und H_2O/OH^-), HSO_4^-, HCO_3^-, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}.

Das **Wasser-Molekül als amphoteres Teilchen** ist der Schlüssel zu fast allem in diesem Skript: Es nimmt Protonen von Säuren auf, gibt Protonen an Basen ab, und es reagiert sogar mit sich selbst (Autoprotolyse, Kapitel 3).

1.4 Säuren und Basen in Wasser

Die folgenden Teilchen nennt der Bildungsplan ausdrücklich. Ob die Protolyse mit Wasser praktisch vollständig abläuft (Reaktionspfeil →) oder ein Gleichgewicht erreicht, in dem noch viele Säure-Teilchen vorliegen (⇌), hängt von der Säurestärke ab (Kapitel 4).

Salzsäure und Salpetersäure. Chlorwasserstoff und Salpetersäure (**HNO_3**) protolysieren in verdünnter wässriger Lösung praktisch vollständig. Die Lösungen enthalten Oxonium-Ionen und die Säurerest-Ionen, aber kaum noch Säure-Moleküle:

$$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^- \qquad HNO_3 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + NO_3^-$$

Schwefelsäure () kann zwei Protonen abgeben. Man spricht von einer **zweiprotonigen** Säure. Die beiden Protonen werden nacheinander abgegeben: Die erste Stufe läuft vollständig ab, die zweite nur teilweise, denn das Hydrogensulfat-Ion ist eine deutlich schwächere Säure als das Schwefelsäure-Molekül.

$$H_2SO_4 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + HSO_4^- \qquad HSO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + SO_4^{2-}$$

Kohlensäure () entsteht, wenn sich Kohlenstoffdioxid in Wasser löst. Nur ein sehr kleiner Teil (deutlich unter 1 %) des gelösten Kohlenstoffdioxids liegt tatsächlich als H_2CO_3-Molekül vor; trotzdem schreibt man die Gleichungen meist mit H_2CO_3. Die Kohlensäure ist zweiprotonig und schwach; das Hydrogencarbonat-Ion ist ein Ampholyt.

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 \qquad H_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HCO_3^- \qquad HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CO_3^{2-}$$

Phosphorsäure () ist dreiprotonig. Sie steht zum Beispiel in Cola-Getränken (E 338) und in Rostumwandlern. Die drei Stufen liegen weit auseinander (Kapitel 7):

$$H_3PO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + H_2PO_4^-$$
$$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HPO_4^{2-}$$
$$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + PO_4^{3-}$$

Essigsäure (CH_3COOH) ist eine schwache Säure; nur das Wasserstoff-Atom der Carboxygruppe wird abgegeben, die drei Wasserstoff-Atome der Methylgruppe sind unpolar gebunden. In einer Essigsäure-Lösung der Konzentration 0,1 $\frac{mol}{L}$ ist nur gut 1 % der Moleküle protolysiert (Kapitel 5).

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$$

Ammoniak (NH_3) ist eine schwache Base (siehe oben), **das Oxid-Ion (O^{2-})** dagegen eine extrem starke: Es nimmt von Wasser-Molekülen vollständig Protonen auf. Deshalb reagieren Metalloxide wie Calciumoxid (Branntkalk) oder Natriumoxid mit Wasser zu Hydroxiden:

$$O^{2-} + H_2O \rightarrow 2OH^- \qquad CaO + H_2O \rightarrow Ca^{2+} + 2OH^-$$

Beim „Löschen“ von Branntkalk wird dabei so viel Wärme frei, dass das Wasser zu sieden beginnt.

Neutralisation. Gibt man Salzsäure und Natronlauge zusammen, reagieren die Oxonium-Ionen mit den Hydroxid-Ionen; Natrium- und Chlorid-Ionen bleiben unverändert in der Lösung:

$$H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O \qquad \Delta_r H \approx -56\ \frac{kJ}{mol}$$

Die Neutralisation ist also selbst eine Protolyse, und zwar die zwischen der stärksten Säure und der stärksten Base, die es in Wasser geben kann (Kapitel 4). Die Reaktionsenthalpie ist für alle starken Säuren und Basen gleich, weil immer dieselbe Reaktion abläuft (CL1).

Säure-Base-Reaktion ohne Wasser. Stellt man eine offene Flasche mit konzentrierter Salzsäure neben eine mit konzentrierter Ammoniak-Lösung, bildet sich dazwischen weißer Rauch aus festem Ammoniumchlorid:

$$NH_3(g) + HCl(g) \rightarrow NH_4Cl(s)$$

Das Proton geht direkt vom Chlorwasserstoff-Molekül auf das Ammoniak-Molekül über. Nach Arrhenius wäre das keine Säure-Base-Reaktion, nach Brønsted ist es eine.

Merksatz

Nach **Brønsted** sind Säuren Protonendonatoren und Basen Protonenakzeptoren. Bei jeder Protolyse wirken zwei korrespondierende Säure-Base-Paare zusammen:

$$\text{Säure 1} + \text{Base 2} \rightleftharpoons \text{Base 1} + \text{Säure 2}$$

Ob ein Teilchen als Säure oder Base reagiert, hängt vom Reaktionspartner ab. Wasser ist ein Ampholyt.

Typischer Fehler

Falsch: „Eine Säure ist ein Stoff, der H^+-Ionen enthält, eine Base ein Stoff, der OH^--Ionen enthält.“

Richtig: Säuren und Basen sind **Teilchen**, die Protonen abgeben bzw. aufnehmen. Chlorwasserstoff besteht aus Molekülen; die Oxonium-Ionen entstehen erst bei der Reaktion mit Wasser. Ammoniak ist eine Base, ohne Hydroxid-Ionen zu enthalten.

Fachbegriffe

Brønsted-Säure, Brønsted-Base: Protonendonator bzw. Protonenakzeptor.
Donator-Akzeptor-Prinzip: Ein Teilchen gibt ein Proton ab, ein anderes nimmt es gleichzeitig auf.
Protolyse: Protonenübergang von einer Säure auf eine Base.
korrespondierendes Säure-Base-Paar: Säure und Base, die sich um genau ein Proton unterscheiden.
Ampholyt: Teilchen, das als Säure und als Base reagieren kann, z. B. das Wasser-Molekül.
Oxonium-Ion: H_3O^+, entsteht durch Protonenaufnahme eines Wasser-Moleküls.
mehrprotonige Säure: Säure, die mehrere Protonen nacheinander abgeben kann (H_2SO_4, H_2CO_3, H_3PO_4).

Üben: **noctua** ↗

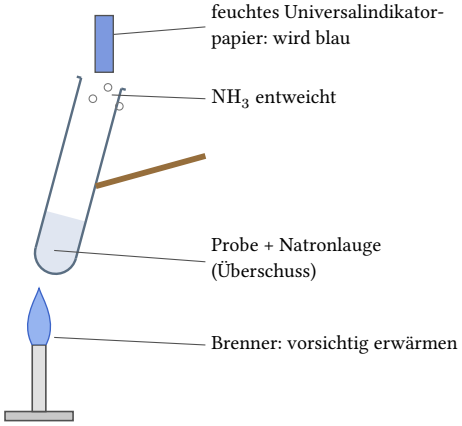
2 Nachweis von Ammonium- und Carbonat-Ionen

BP 3.4.3 (3) Abi 2027

Hirschhornsalz, ein altes Backtriebmittel für Lebkuchen, riecht beim Erhitzen stechend nach Ammoniak. Kalk braust auf, wenn man Essig darauf gibt. Beide Beobachtungen beruhen auf Protolysen, und beide lassen sich zu Nachweisreaktionen ausbauen: für Ammonium-Ionen, wie sie in Düngemitteln vorkommen, und für Carbonat-Ionen, die in Kalkstein, Marmor, Eierschalen und Soda stecken.

2.1 Nachweis von Ammonium-Ionen

Versuch: Nachweis von Ammonium-Ionen



Durchführung: Eine Spatelspitze der Probe (z. B. Ammoniumchlorid oder ein Ammonium-Dünger) wird im Reagenzglas mit etwa 2 mL Natronlauge ($c = 2\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}$) versetzt und vorsichtig erwärmt. Über die Öffnung hält man ein mit Wasser angefeuchtetes Stück Universalindikatorpapier, ohne den Glasrand zu berühren.

Beobachtung: Das Indikatorpapier färbt sich blau. Vorsichtig zugefächelt riecht das entweichende Gas stechend.

Deutung: Die Hydroxid-Ionen der Natronlauge übernehmen Protonen von den Ammonium-Ionen, es entsteht Ammoniak:

$$NH_4^+ + OH^- \rightleftharpoons NH_3 + H_2O$$

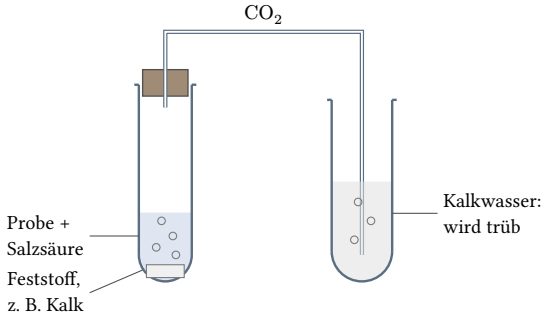
Beim Erwärmen sinkt die Löslichkeit des Ammoniaks, es entweicht als Gas und wird dem Gleichgewicht entzogen (Prinzip von Le Chatelier, CL2). Im feuchten Indikatorpapier reagiert es mit Wasser zu Ammonium- und Hydroxid-Ionen; das Papier zeigt alkalisch an.

Sicherheit: Natronlauge ($c = 2\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}$) ist ätzend (GHS05): Schutzbrille und Handschuhe. Ammoniak reizt Augen und Atemwege: nur kleine Probenmengen, nicht direkt riechen, gut lüften.

Der Nachweis ist ein schönes Beispiel für die Brønsted-Theorie: Das Hydroxid-Ion ist eine stärkere Base als das Ammoniak-Molekül und verdrängt es deshalb aus seinem Salz. Allgemein gilt: Eine stärkere Base verdrängt eine schwächere aus deren Salz, und ebenso verdrängt eine stärkere Säure eine schwächere (Kapitel 4). Wichtig ist, dass das Indikatorpapier die Lösung nicht berührt, denn die Natronlauge allein würde es ebenfalls blau färben. Nachgewiesen wird nur das Gas.

2.2 Nachweis von Carbonat-Ionen

Versuch: Nachweis von Carbonat-Ionen



Durchführung: Die Probe (z. B. Kalkstein, Eierschale, Soda) wird im Reagenzglas mit verdünnter Salzsäure übergossen; das Reagenzglas wird sofort mit einem Stopfen mit Gasableitungsrohr verschlossen. Das Gas wird in ein zweites Reagenzglas mit klarem Kalkwasser (gesättigte Calciumhydroxid-Lösung) geleitet.

Beobachtung: Die Probe schäumt auf. Das Kalkwasser wird milchig trüb. Leitet man sehr lange weiter Gas ein, wird es wieder klar.

Deutung: Die Oxonium-Ionen der Salzsäure protonieren die Carbonat-Ionen. Die entstehende Kohlensäure zerfällt in Wasser und Kohlenstoffdioxid, das entweicht:

$$CO_3^{2-} + 2H_3O^+ \rightarrow H_2CO_3 + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 3H_2O$$

Im Kalkwasser reagiert das Kohlenstoffdioxid mit den Hydroxid-Ionen zu Carbonat-Ionen, die mit den Calcium-Ionen schwer lösliches Calciumcarbonat bilden:

$$CO_2 + Ca^{2+} + 2OH^- \rightarrow CaCO_3(s) + H_2O$$

Mit sehr viel Kohlenstoffdioxid entsteht lösliches Calciumhydrogencarbonat, die Trübung verschwindet: $CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3^-$.

Sicherheit: Schutzbrille. Kalkwasser enthält Calciumhydroxid (GHS05, schwere Augenschäden). Salzsäure nicht über $c = 2\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}$.

Die Gasentwicklung allein beweist noch kein Carbonat; erst die Trübung des Kalkwassers zeigt, dass das Gas Kohlenstoffdioxid ist. Auch Hydrogencarbonate (zum Beispiel Natron im Backpulver) geben mit Säuren Kohlenstoffdioxid. Unterscheiden lassen sich beide zum Beispiel mit Calciumchlorid-Lösung: Carbonat-Lösungen geben sofort einen weißen Niederschlag von Calciumcarbonat, Hydrogencarbonat-Lösungen in der Kälte nicht. Außerdem reagiert eine Soda-Lösung ($c = 0{,}1\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}$) mit pH 11,7 deutlich stärker alkalisch als eine Natron-Lösung gleicher Konzentration (pH 8,3); die Gründe folgen in Kapitel 5 und 7.

Die Rückreaktion zum Calciumhydrogencarbonat ist auch in der Natur wichtig: Kohlenstoffdioxidhaltiges Regenwasser löst Kalkstein, es entstehen Höhlen und hartes Wasser. Wo das Wasser wieder Kohlenstoffdioxid abgibt, zum Beispiel in einer Tropfsteinhöhle oder im Wasserkocher, fällt Calciumcarbonat aus: Tropfsteine und Kesselstein.

Nachweis von Oxonium- und Hydroxid-Ionen

Saure und alkalische Lösungen erkennt man an der Farbe eines Indikators: Universalindikator wird in sauren Lösungen (Überschuss an Oxonium-Ionen) gelb bis rot, in alkalischen (Überschuss an Hydroxid-Ionen) grün-blau bis violett. Wie Indikatoren funktionieren, erklärt Kapitel 9.

Merksatz

Ammonium-Ionen: Probe mit Natronlauge erwärmen; entweichendes Ammoniak färbt feuchtes Indikatorpapier blau. **Carbonat-Ionen:** Probe mit Salzsäure versetzen; das entweichende Kohlenstoffdioxid trübt Kalkwasser. Beide Nachweise beruhen auf dem Verdrängen einer schwächeren Base (NH_3) bzw. Säure (H_2CO_3) aus ihrem Salz.

Fachbegriffe

Nachweisreaktion: Reaktion, die ein Teilchen durch eine eindeutige Beobachtung erkennen lässt.
Kalkwasser: gesättigte Calciumhydroxid-Lösung; Nachweismittel für Kohlenstoffdioxid (Trübung durch Calciumcarbonat).

Üben: **noctua** ↗

3 Autoprotolyse des Wassers und pH-Wert

BP 3.4.3 (6), 3.4.3 (7) Abi 2027

Reines Wasser leitet den elektrischen Strom fast nicht. Fast: Selbst sorgfältig gereinigtes Wasser hat bei 25 °C noch eine Leitfähigkeit von etwa 0,055 $\mu\frac{\mathrm{S}}{\mathrm{cm}}$. Es muss also Ionen enthalten, obwohl nichts darin gelöst ist. Woher kommen sie?

3.1 Die Autoprotolyse

Weil das Wasser-Molekül ein Ampholyt ist, kann ein Wasser-Molekül ein Proton an ein anderes abgeben:

$$\mathrm{H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-}$$

Diese Reaktion heißt **Autoprotolyse** des Wassers. Das Gleichgewicht liegt sehr weit links, aber in jedem Liter Wasser entstehen und verschwinden ständig Oxonium- und Hydroxid-Ionen.

Mit dem Massenwirkungsgesetz (CL2) gilt

$$K = \frac{c(\mathrm{H_3O^+}) \cdot c(\mathrm{OH^-})}{c^2(\mathrm{H_2O})}.$$

Die Konzentration des Wassers selbst ändert sich durch die Autoprotolyse praktisch nicht. Ein Liter Wasser hat die Masse 1000 g, also

$$c(\mathrm{H_2O}) = \frac{1000\ \mathrm{g}}{18{,}02\ \frac{\mathrm{g}}{\mathrm{mol}} \cdot 1\ \mathrm{L}} = 55{,}5\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}.$$

Diesen konstanten Wert kann man in die Konstante einbeziehen. So erhält man das **Ionenprodukt des Wassers**:

$$K_\mathrm{W} = K \cdot c^2(\mathrm{H_2O}) = c(\mathrm{H_3O^+}) \cdot c(\mathrm{OH^-}) = 1{,}0 \cdot 10^{-14}\ \frac{\mathrm{mol^2}}{\mathrm{L^2}} \quad (25\ °\mathrm{C})$$

In reinem Wasser entstehen Oxonium- und Hydroxid-Ionen immer paarweise, also ist $c(\mathrm{H_3O^+}) = c(\mathrm{OH^-}) = \sqrt{K_\mathrm{W}} = 1{,}0 \cdot 10^{-7}\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}$. Von 55,5 mol Wasser-Molekülen sind also nur 10^{-7} mol protolysiert, etwa zwei von einer Milliarde.

Entscheidend ist: Das Ionenprodukt gilt nicht nur für reines Wasser, sondern für **jede** verdünnte wässrige Lösung. Gibt man eine Säure in Wasser, steigt $c(\mathrm{H_3O^+})$; nach dem Prinzip von Le Chatelier verschiebt sich das Autoprotolyse-Gleichgewicht nach links, und $c(\mathrm{OH^-})$ sinkt so weit, dass das Produkt wieder $10^{-14}\ \frac{\mathrm{mol^2}}{\mathrm{L^2}}$ beträgt. In einer Base ist es umgekehrt. Kennt man eine der beiden Konzentrationen, kennt man auch die andere.

Merksatz

In reinem Wasser und in jeder verdünnten wässrigen Lösung gilt bei 25 °C

$$K_\mathrm{W} = c(\mathrm{H_3O^+}) \cdot c(\mathrm{OH^-}) = 1{,}0 \cdot 10^{-14}\ \frac{\mathrm{mol^2}}{\mathrm{L^2}}.$$

Eine Lösung ist **neutral**, wenn $c(\mathrm{H_3O^+}) = c(\mathrm{OH^-})$, **sauer**, wenn $c(\mathrm{H_3O^+}) > c(\mathrm{OH^-})$, und **alkalisch**, wenn $c(\mathrm{H_3O^+}) < c(\mathrm{OH^-})$.

3.2 Der pH-Wert

Die Oxonium-Ionen-Konzentration wässriger Lösungen reicht über viele Zehnerpotenzen: von etwa 1 $\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}$ in Salzsäure bis $10^{-14}\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}$ in Natronlauge. Statt mit Zehnerpotenzen zu rechnen, schlug der dänische Chemiker Søren Sørensen 1909 im Labor der Carlsberg-Brauerei eine logarithmische Größe vor.

Definition

Der **pH-Wert** ist der negative dekadische Logarithmus des Zahlenwerts der Oxonium-Ionen-Konzentration in $\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}$:

$$\mathrm{pH} = -\lg\left(c(\mathrm{H_3O^+}) \cdot \frac{\mathrm{L}}{\mathrm{mol}}\right) \qquad \text{und umgekehrt} \qquad c(\mathrm{H_3O^+}) = 10^{-\mathrm{pH}}\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}.$$

Entsprechend ist $\mathrm{pOH} = -\lg\left(c(\mathrm{OH^-}) \cdot \frac{\mathrm{L}}{\mathrm{mol}}\right)$ und $\mathrm{p}K_\mathrm{W} = -\lg\left(K_\mathrm{W} \cdot \frac{\mathrm{L^2}}{\mathrm{mol^2}}\right) = 14{,}00$ (25 °C). Logarithmiert man das Ionenprodukt, folgt

$$\mathrm{pH} + \mathrm{pOH} = \mathrm{p}K_\mathrm{W} = 14 \quad (25\ °\mathrm{C}).$$

Im Folgenden schreiben wir kürzer $\mathrm{pH} = -\lg(c(\mathrm{H_3O^+}))$ und meinen damit immer den Zahlenwert der Konzentration in $\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}$. Genau genommen ist der pH-Wert über die **Aktivität** der Oxonium-Ionen definiert, eine Art „wirksame

Konzentration“. In verdünnten Lösungen (unter etwa 0,1 $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$) unterscheiden sich Aktivität und Konzentration kaum; in konzentrierten Lösungen sind auch pH-Werte unter 0 und über 14 möglich.

Wegen des Logarithmus bedeutet eine Änderung um **eine** pH-Einheit eine Änderung der Oxonium-Ionen-Konzentration um den Faktor 10. Eine Lösung mit pH 3 enthält hundertmal so viele Oxonium-Ionen wie eine mit pH 5. Abbildung 61 ordnet einige Stoffe aus dem Alltag ein.

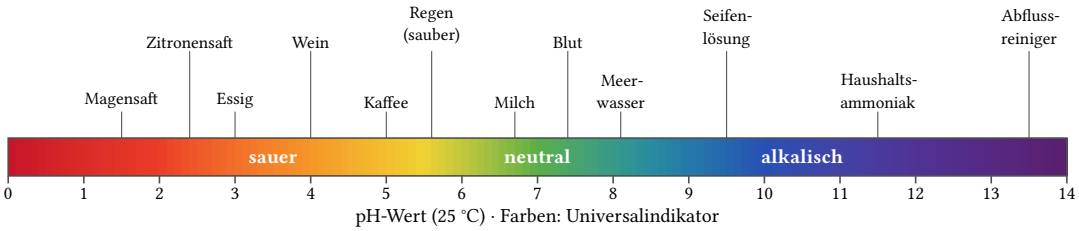


Abbildung 61: pH-Werte einiger Stoffe aus dem Alltag (typische, gerundete Werte; sie schwanken je nach Produkt).

Beispiel 1

Von pH zu Konzentrationen. Ein Orangensaft hat den pH-Wert 3,4. Dann ist

$$c(\mathrm{H_3O^+}) = 10^{-3{,}4}\ \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 4{,}0 \cdot 10^{-4}\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}, \quad \mathrm{pOH} = 14 - 3{,}4 = 10{,}6, \quad c(\mathrm{OH^-}) = 10^{-10{,}6}\ \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 2{,}5 \cdot 10^{-11}\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}.$$

Probe: $4{,}0 \cdot 10^{-4} \cdot 2{,}5 \cdot 10^{-11} = 1{,}0 \cdot 10^{-14}$.

Meeresversauerung. Sinkt der pH-Wert des Meerwassers von 8,2 auf 8,1, steigt die Oxonium-Ionen-Konzentration um den Faktor $10^{0{,}1} = 1{,}26$, also um 26 %.

Gemessen wird der pH-Wert mit Indikatoren (Kapitel 9) oder genauer mit einem **pH-Meter**. Dessen Glaselektrode erzeugt eine Spannung, die linear vom pH-Wert abhängt (etwa 59 mV je pH-Einheit bei 25 °C; das ist der Faktor der Nernst-Gleichung, CL7). Vor jeder Messreihe wird das Gerät mit Pufferlösungen bekannten pH-Werts kalibriert (Kapitel 10).

3.3 Neutral ist nicht immer pH 7

Die Autoprotolyse ist endotherm; ihre Reaktionsenthalpie ist genau die Umkehrung der Neutralisation, etwa $+56\ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. Nach Le Chatelier verschiebt eine höhere Temperatur das Gleichgewicht nach rechts: K_W wird größer, $\mathrm{p}K_\mathrm{W}$ kleiner (Abbildung 62). Bei 50 °C ist $\mathrm{p}K_\mathrm{W} = 13{,}26$, reines Wasser hat dann den pH-Wert 6,63. Es ist trotzdem neutral, denn es enthält genauso viele Oxonium- wie Hydroxid-Ionen.

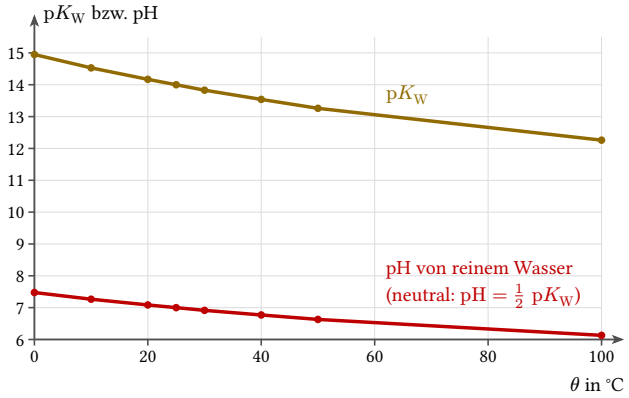


Abbildung 62: $\mathrm{p}K_\mathrm{W}$ und pH-Wert von reinem Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur. Daten: Bandura und Lvov 2006.

Typischer Fehler

Falsch: „Reines Wasser mit pH 6,6 bei 50 °C ist sauer.“

Richtig: Neutral heißt $c(\mathrm{H_3O^+}) = c(\mathrm{OH^-})$, also $\mathrm{pH} = \frac{1}{2}\ \mathrm{p}K_\mathrm{W}$. Nur bei 25 °C ist das pH 7.

Fachbegriffe

Autoprotolyse: Protonenübergang zwischen zwei gleichen Teilchen, hier $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$.
Ionenprodukt des Wassers: $K_W = c(H_3O^+) \cdot c(OH^-) = 10^{-14}\ \frac{mol^2}{L^2}$ (25 °C).
pH-Wert, pOH-Wert: negative dekadische Logarithmen der Zahlenwerte von $c(H_3O^+)$ bzw. $c(OH^-)$ in $\frac{mol}{L}$; $pH + pOH = 14$ (25 °C).
neutral, sauer, alkalisch: $c(H_3O^+)$ gleich, größer bzw. kleiner als $c(OH^-)$.

Üben: **noctua** ↗

4 Säurekonstante und Basenkonstante

BP 3.4.3 (4), 3.4.3 (5) Abi 2027

Salzsäure und Essigsäure der gleichen Konzentration 0,1 $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$ unterscheiden sich deutlich: Die Salzsäure hat den pH-Wert 1,0, die Essigsäure 2,9. Die Salzsäure leitet den Strom viel besser, und ein Stück Magnesiumband löst sich darin unter heftiger Wasserstoffentwicklung, in der Essigsäure dagegen nur langsam. Die Essigsäure enthält also viel weniger Oxonium-Ionen, obwohl in beiden Lösungen gleich viele Säure-Teilchen gelöst wurden. Die Protolyse der Essigsäure läuft nicht vollständig ab, es stellt sich ein Gleichgewicht ein. Wie weit es auf der Seite der Ionen liegt, beschreibt die Säurekonstante.

4.1 Herleitung der Säurekonstante aus dem Massenwirkungsgesetz

Für eine beliebige Säure HA (zum Beispiel Essigsäure, A = CH_3COO) gilt das Gleichgewicht

$$HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+.$$

Das Massenwirkungsgesetz liefert

$$K_c = \frac{c(A^-) \cdot c(H_3O^+)}{c(HA) \cdot c(H_2O)}.$$

In verdünnten Lösungen ist Wasser in so großem Überschuss vorhanden ($c(H_2O) \approx 55{,}5\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}$), dass sich seine Konzentration durch die Protolyse praktisch nicht ändert. Man fasst sie mit K_c zu einer neuen Konstanten zusammen:

Merksatz

Die **Säurekonstante** K_S einer Säure HA ist

$$K_S = K_c \cdot c(H_2O) = \frac{c(H_3O^+) \cdot c(A^-)}{c(HA)}, \qquad pK_S = -\lg(K_S).$$

(K_S wird in $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$ angegeben; logarithmiert wird der Zahlenwert.) Je größer K_S, also je kleiner pK_S, desto weiter liegt das Gleichgewicht auf der Seite der Ionen und desto **stärker** ist die Säure.

Entsprechend beschreibt die **Basenkonstante** K_B das Gleichgewicht einer Base B mit Wasser:

$$B + H_2O \rightleftharpoons HB^+ + OH^-, \qquad K_B = \frac{c(HB^+) \cdot c(OH^-)}{c(B)}, \qquad pK_B = -\lg(K_B).$$

Für Ammoniak ist zum Beispiel $K_B = 1{,}8 \cdot 10^{-5}\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}$, also $pK_B = 4{,}75$.

4.2 Säure- und Basenkonstante eines Paares

Säure- und Basenkonstante eines korrespondierenden Paares hängen eng zusammen. Für das Paar NH_4^+/NH_3 lauten die beiden Gleichgewichte und ihre Konstanten:

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+, \quad K_S = \frac{c(NH_3) \cdot c(H_3O^+)}{c(NH_4^+)}; \qquad NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-, \quad K_B = \frac{c(NH_4^+) \cdot c(OH^-)}{c(NH_3)}.$$

Multipliziert man beide, kürzen sich $c(NH_3)$ und $c(NH_4^+)$, und es bleibt das Ionenprodukt des Wassers:

$$K_S \cdot K_B = c(H_3O^+) \cdot c(OH^-) = K_W \qquad \Rightarrow \qquad pK_S + pK_B = pK_W = 14 \quad (25\ °C).$$

Merksatz

Für jedes korrespondierende Säure-Base-Paar gilt $pK_S + pK_B = 14$ (25 °C). Je stärker eine Säure ist, desto schwächer ist ihre korrespondierende Base, und umgekehrt. Deshalb genügt eine Tabelle mit pK_S-Werten: Den pK_B-Wert der korrespondierenden Base erhält man als $14 - pK_S$.

4.3 Säuren und Basen klassifizieren

Tabelle 19 zeigt die pK_S-Werte wichtiger Säuren und die pK_B-Werte ihrer korrespondierenden Basen. Nach dem pK_S-Wert teilt man Säuren grob ein; die Grenzen sind Konvention und werden in Büchern etwas unterschiedlich gezogen:

Einteilung	pK_S	Verhalten in Wasser, Beispiele
sehr starke Säure	< 0	praktisch vollständig protolysiert: HCl, HNO_3, H_2SO_4

starke bis mittelstarke Säure	0 bis etwa 4,5	weitgehend bis teilweise protolysiert: HSO_4^-, H_3PO_4, HF
schwache Säure	etwa 4,5 bis 9,5	nur zu einem kleinen Teil protolysiert: CH_3COOH, H_2CO_3, NH_4^+
sehr schwache Säure	etwa 9,5 bis 14	kaum protolysiert: HCO_3^-, HPO_4^{2-}
extrem schwach	> 14	in Wasser praktisch keine Säure: OH^-, NH_3, Ethanol

Für Basen gilt dieselbe Einteilung mit pK_B: Das Hydroxid-Ion ($pK_B = 0$) und das Oxid-Ion sind sehr starke Basen, Ammoniak ($pK_B = 4{,}75$) ist eine schwache Base, das Chlorid-Ion ($pK_B = 21$) ist in Wasser praktisch keine Base.

Säure	Formel	pK_S	korrespondierende Base	pK_B
Iodwasserstoff	HI	−11	I^-	25
Perchlorsäure	$HClO_4$	−10	ClO_4^-	24
Bromwasserstoff	HBr	−9	Br^-	23
Chlorwasserstoff	HCl	−7	Cl^-	21
Schwefelsäure	H_2SO_4	−3	HSO_4^-	17
Salpetersäure	HNO_3	−1,37	NO_3^-	15,37
Oxonium-Ion	H_3O^+	0	H_2O	14
Trichloressigsäure	CCl_3COOH	0,66	CCl_3COO^-	13,34
Oxalsäure	$(COOH)_2$	1,25	$HOOC–COO^-$	12,75
Dichloressigsäure	$CHCl_2COOH$	1,35	$CHCl_2COO^-$	12,65
Schweflige Säure	H_2SO_3	1,85	HSO_3^-	12,15
Hydrogensulfat-Ion	HSO_4^-	1,99	SO_4^{2-}	12,01
Phosphorsäure	H_3PO_4	2,16	$H_2PO_4^-$	11,84
Hexaaquaeisen(III)-Ion	$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$	2,22	$[Fe(OH)(H_2O)_5]^{2+}$	11,78
Chloressigsäure	$CH_2ClCOOH$	2,87	CH_2ClCOO^-	11,13
Citronensäure (1. Stufe)	$C_6H_8O_7$	3,13	$C_6H_7O_7^-$	10,87
Fluorwasserstoff	HF	3,20	F^-	10,80
Salpetrige Säure	HNO_2	3,25	NO_2^-	10,75
Ameisensäure	HCOOH	3,75	$HCOO^-$	10,25
Hydrogenoxalat-Ion	$HOOC–COO^-$	3,81	$(COO)_2^{2-}$	10,19
Benzoesäure	C_6H_5COOH	4,20	$C_6H_5COO^-$	9,80
Essigsäure	CH_3COOH	4,75	CH_3COO^-	9,25
Hexaaquaaluminium-Ion	$[Al(H_2O)_6]^{3+}$	4,97	$[Al(OH)(H_2O)_5]^{2+}$	9,03
Kohlensäure[1]	H_2CO_3	6,35	HCO_3^-	7,65
Schwefelwasserstoff	H_2S	7,05	HS^-	6,95
Dihydrogenphosphat-Ion	$H_2PO_4^-$	7,21	HPO_4^{2-}	6,79
Hydrogensulfit-Ion	HSO_3^-	7,20	SO_3^{2-}	6,80
Hypochlorige Säure	HClO	7,40	ClO^-	6,60
Hexaaquazink-Ion	$[Zn(H_2O)_6]^{2+}$	8,96	$[Zn(OH)(H_2O)_5]^+$	5,04
Blausäure	HCN	9,21	CN^-	4,79
Ammonium-Ion	NH_4^+	9,25	NH_3	4,75
Phenol	C_6H_5OH	9,99	$C_6H_5O^-$	4,01
Hydrogencarbonat-Ion	HCO_3^-	10,33	CO_3^{2-}	3,67
Methylammonium-Ion	$CH_3NH_3^+$	10,6	CH_3NH_2	3,4
Wasserstoffperoxid	H_2O_2	11,7	HO_2^-	2,3
Hydrogenphosphat-Ion	HPO_4^{2-}	12,32	PO_4^{3-}	1,68
Wasser	H_2O	14	OH^-	0
Ethanol	C_2H_5OH	15,9	$C_2H_5O^-$	−1,9
Hydrogensulfid-Ion	HS^-	19	S^{2-}	−5
Ammoniak	NH_3	23	NH_2^-	−9
Hydroxid-Ion	OH^-	24	O^{2-}	−10

Tabelle 19: pK_S-Werte bei 25 °C und $pK_B = 14 - pK_S$ der korrespondierenden Basen. Werte wie in der IQB-Formelsammlung, soweit sie dort stehen; übrige nach CRC Handbook of Chemistry and Physics (84. Aufl. 2004) und Jander/Jahr, Maßanalyse (2003). Werte unter 0 und über 14 sind nur Schätzwerte, weil diese Teilchen in Wasser nicht messbar reagieren. [1] bezogen auf das gesamte gelöste CO_2.

Warum $pK_{S(H_3O^+)} = 0$ und nicht –1,74?

In manchen älteren Büchern steht für das Oxonium-Ion $pK_S = -1{,}74$ und für Wasser $pK_S = 15{,}74$. Diese Werte entstehen, wenn man die Wasserkonzentration 55,5 $\frac{mol}{L}$ in die Säurekonstante einrechnet ($\lg(55{,}5) = 1{,}74$). Das ist aber nicht folgerichtig, denn bei allen anderen Säuren wird $c(H_2O)$ gerade **nicht** eingerechnet. Rechnet man für alle Säuren gleich, ergibt sich für das Paar H_3O^+/H_2O der Wert 0 und für H_2O/OH^- der Wert 14. Dieses Skript verwendet diese Werte. Für Rechnungen mit allen anderen Säuren spielt der Unterschied keine Rolle.

Ordnet man die Paare nach ihrem pK_S-Wert, erhält man eine **Säure-Base-Reihe** (Abbildung 63). Oben stehen die stärksten Säuren mit den schwächsten Basen, unten die schwächsten Säuren mit den stärksten Basen.

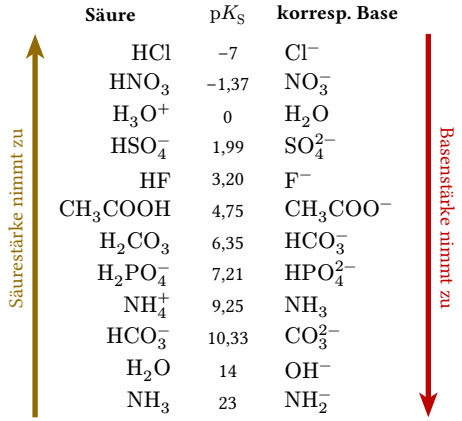


Abbildung 63: Säure-Base-Reihe: Je weiter oben eine Säure steht, desto stärker ist sie und desto schwächer ist ihre korrespondierende Base.

4.4 Wo liegt das Gleichgewicht einer Protolyse?

Mit der Tabelle lässt sich vorhersagen, in welche Richtung eine Protolyse überwiegend abläuft. Als Beispiel reagiert Essigsäure mit Ammoniak:

$$CH_3COOH + NH_3 \rightleftharpoons CH_3COO^- + NH_4^+$$

Die Gleichgewichtskonstante lässt sich durch Erweitern mit $c(H_3O^+)$ aus den beiden Säurekonstanten berechnen:

$$K = \frac{c(CH_3COO^-) \cdot c(NH_4^+)}{c(CH_3COOH) \cdot c(NH_3)} = \frac{c(CH_3COO^-) \cdot c(H_3O^+)}{c(CH_3COOH)} \cdot \frac{c(NH_4^+)}{c(NH_3) \cdot c(H_3O^+)}$$

$$= \frac{K_S(CH_3COOH)}{K_S(NH_4^+)} = 10^{9{,}25-4{,}75} = 10^{4{,}5} \approx 3 \cdot 10^4.$$

Das Gleichgewicht liegt weit rechts. Allgemein gilt:

Merksatz

Eine Protolyse läuft überwiegend in die Richtung ab, in der die **schwächere** Säure und die **schwächere** Base entstehen. Für $HA_1 + A_2^- \rightleftharpoons A_1^- + HA_2$ ist

$$K = \frac{K_S(HA_1)}{K_S(HA_2)} = 10^{pK_S(HA_2) - pK_S(HA_1)}.$$

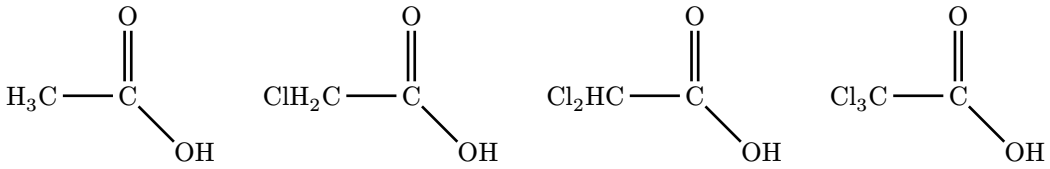
Damit lassen sich die Nachweise aus Kapitel 2 quantitativ verstehen: Das Hydroxid-Ion (pK_S seiner korrespondierenden Säure Wasser: 14) nimmt dem Ammonium-Ion ($pK_S = 9{,}25$) das Proton ab, $K = 10^{4{,}75}$. Essig löst Kalk, denn Essigsäure (4,75) ist eine stärkere Säure als das Hydrogencarbonat-Ion (10,33).

Der nivellierende Effekt des Wassers. Alle Säuren, die stärker sind als das Oxonium-Ion, protolysieren in Wasser vollständig. In wässriger Lösung bleibt von ihnen nur das Oxonium-Ion übrig; Salzsäure, Salpetersäure und Perchlorsäure gleicher Konzentration haben deshalb denselben pH-Wert. Das Oxonium-Ion ist die stärkste Säure, das Hydroxid-Ion die stärkste Base, die in Wasser existieren können. Die Unterschiede zwischen den sehr starken Säuren zeigen sich erst in einem weniger basischen Lösungsmittel, etwa in reiner Essigsäure.

4.5 Säurestärke und Molekülbau

Warum ist Chloressigsäure stärker als Essigsäure, Essigsäure stärker als Ethanol? Eine Säure ist umso stärker, je leichter das Proton abgegeben wird und je stabiler das entstehende Anion ist.

- **Polarität der Bindung:** In einer Periode nimmt die Elektronegativität des Atoms zu, an das das Wasserstoff-Atom gebunden ist. CH_4 ist praktisch keine Säure, NH_3 ($pK_S = 23$), H_2O (14) und HF (3,20) werden immer saurer.
- **Bindungsstärke:** In einer Gruppe nimmt der Atomradius zu, die Bindung zum Wasserstoff-Atom wird länger und schwächer. Deshalb ist HF schwach, HCl, HBr und HI sind sehr stark.
- **Induktiver Effekt:** Elektronegative Atome in der Nähe der Carboxygruppe ziehen Elektronendichte ab (–I-Effekt). Die O–H-Bindung wird polarer und die negative Ladung im Anion besser verteilt. Je mehr Chlor-Atome, desto stärker die Säure (Abbildung 64). Alkylgruppen schieben dagegen Elektronendichte zu (+I-Effekt): Propansäure ist etwas schwächer als Essigsäure, Ameisensäure (HCOOH, 3,75) ist stärker.
- **Mesomerie im Anion:** Im Acetat-Ion verteilt sich die negative Ladung gleichmäßig auf beide Sauerstoff-Atome (Abbildung 65), im Ethanolat-Ion sitzt sie an einem Sauerstoff-Atom. Das mesomeriestabilisierte Acetat-Ion entsteht leichter: Essigsäure ($pK_S = 4{,}75$) ist um rund elf Zehnerpotenzen stärker als Ethanol (15,9).
- **Sauerstoffsäuren:** Je mehr Sauerstoff-Atome am Zentralatom sitzen, desto stärker die Säure: HClO (7,40) ist schwach, $HClO_4$ (–10) eine der stärksten Säuren überhaupt.



$pK_S = 4{,}75$ $pK_S = 2{,}87$ $pK_S = 1{,}35$ $pK_S = 0{,}66$

Abbildung 64: Essigsäure und die drei Chloressigsäuren: Mit jedem Chlor-Atom nimmt die Säurestärke zu (induktiver Effekt).

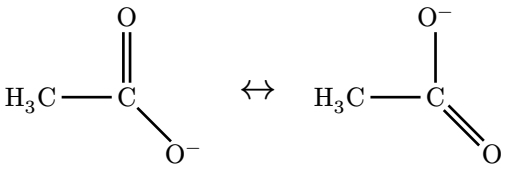


Abbildung 65: Mesomere Grenzformeln des Acetat-Ions (freie Elektronenpaare nicht gezeichnet). Die tatsächliche Elektronenverteilung liegt dazwischen: Beide C–O-Bindungen sind gleich lang, die Ladung ist auf beide Sauerstoff-Atome verteilt.

Mehrprotonige Säuren geben ihr zweites Proton immer schwerer ab als das erste ($pK_{S1} < pK_{S2} < pK_{S3}$), denn es muss gegen die Anziehung eines bereits negativ geladenen Ions abgetrennt werden. Bei der Phosphorsäure liegen die Stufen bei 2,16, 7,21 und 12,32.

Typischer Fehler

Falsch: „Eine starke Säure ist eine konzentrierte Säure."

Richtig: Die **Stärke** (der pK_S-Wert) sagt, wie weit die Protolyse abläuft; sie ist eine Eigenschaft des Teilchens. Die **Konzentration** sagt, wie viel Säure gelöst ist. Eine verdünnte Salzsäure ist eine starke Säure, konzentrierte Essigsäure eine schwache.

Fachbegriffe

Säurekonstante K_S, pK_S: Gleichgewichtskonstante der Protolyse einer Säure mit Wasser (ohne $c(H_2O)$); Maß für die Säurestärke.
Basenkonstante K_B, pK_B: entsprechend für Basen; für ein korrespondierendes Paar gilt $pK_S + pK_B = 14$.
Säurestärke, Basenstärke: Lage des Protolysegleichgewichts mit Wasser, unabhängig von der Konzentration.
nivellierender Effekt: In Wasser sind alle Säuren, die stärker als H_3O^+ sind, gleich stark.
induktiver Effekt: Verschiebung von Elektronendichte durch elektronegative (–I) oder elektronenschiebende (+I) Gruppen.

Üben: **noctua** ↗

5 pH-Werte berechnen

BP 3.4.3 (8), 3.4.3 (9) Abi 2027

Wer eine Lösung herstellt, will vorher wissen, welchen pH-Wert sie haben wird. Für starke Säuren und Basen ist das einfach, denn sie protolysieren vollständig. Bei schwachen Säuren und Basen muss man das Protolysegleichgewicht berücksichtigen. Wie bei allen Rechnungen in diesem Skript gilt: Erst klären, welche Teilchen in der Lösung vorliegen und wie stark sie sind, dann rechnen.

5.1 Starke Säuren

Sehr starke Säuren wie Salzsäure oder Salpetersäure protolysieren vollständig. Aus jedem Säure-Molekül entsteht ein Oxonium-Ion, also gilt mit der Ausgangskonzentration c_0 der Säure

$$c(\mathrm{H_3O^+}) = c_0 \qquad \text{und} \qquad \mathrm{pH} = -\lg(c_0).$$

Beispiel 2

pH-Wert einer Salzsäure. Wie groß ist der pH-Wert einer Salzsäure mit $c_0(\mathrm{HCl}) = 0{,}020\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}$?
Chlorwasserstoff ist eine sehr starke Säure ($\mathrm{p}K_\mathrm{S} = -7$), die Protolyse ist vollständig: $c(\mathrm{H_3O^+}) = 0{,}020\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}$, also $\mathrm{pH} = -\lg(0{,}020) = 1{,}70$.

Verdünnen. Verdünnt man diese Salzsäure auf das Zehnfache, sinkt $c(\mathrm{H_3O^+})$ auf $0{,}0020\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}$, der pH-Wert steigt um genau eine Einheit auf 2,70.

5.2 Starke Basen und Hydroxid-Lösungen

Natronlauge und Kalilauge enthalten die Hydroxid-Ionen schon im festen Hydroxid; beim Lösen werden sie nur freigesetzt. Für die starken Basen gilt entsprechend

$$c(\mathrm{OH^-}) = c_0 \cdot z, \qquad \mathrm{pOH} = -\lg(c(\mathrm{OH^-})), \qquad \mathrm{pH} = 14 - \mathrm{pOH},$$

wobei z die Zahl der Hydroxid-Ionen je Formeleinheit ist ($z = 1$ für NaOH, $z = 2$ für $\mathrm{Ca(OH)_2}$ oder $\mathrm{Ba(OH)_2}$). Auch Oxide reagieren vollständig: Aus 1 mol $\mathrm{Na_2O}$ entstehen in Wasser 2 mol Hydroxid-Ionen.

Beispiel 3

Natronlauge und Barytwasser. (a) Natronlauge mit $c_0 = 0{,}050\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}$: $c(\mathrm{OH^-}) = 0{,}050\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}$, $\mathrm{pOH} = 1{,}30$, $\mathrm{pH} = 12{,}70$.
(b) Bariumhydroxid-Lösung (Barytwasser) mit $c_0 = 0{,}0050\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}$: Jede Formeleinheit $\mathrm{Ba(OH)_2}$ liefert zwei Hydroxid-Ionen, $c(\mathrm{OH^-}) = 0{,}010\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}$, $\mathrm{pOH} = 2{,}00$, $\mathrm{pH} = 12{,}00$.

Grenzen der einfachen Formel. Sehr verdünnte Säuren stellen die Formel $\mathrm{pH} = -\lg(c_0)$ auf die Probe: Eine Salzsäure mit $c_0 = 10^{-8}\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}$ hätte danach den pH-Wert 8, wäre also alkalisch. Das ist unmöglich. Der Fehler: Die Autoprotolyse des Wassers liefert hier selbst mehr Oxonium-Ionen ($10^{-7}\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}$) als die Säure. Berücksichtigt man beide Quellen, ergibt sich pH 6,98, also eine ganz schwach saure Lösung. Für $c_0 > 10^{-6}\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}$ kann man die Autoprotolyse vernachlässigen; in allen Aufgaben dieses Skripts ist das der Fall.

5.3 Schwache Säuren

Bei einer schwachen Säure wie Essigsäure ist nur ein kleiner Teil der Moleküle protolysiert. Für die Rechnung stellt man auf, was im Gleichgewicht vorliegt. Ausgangskonzentration ist c_0; im Gleichgewicht sind $x = c(\mathrm{H_3O^+})$ Moleküle je Liter protolysiert:

	HA	$\mathrm{A^-}$	$\mathrm{H_3O^+}$
Anfang	c_0	0	≈ 0
Gleichgewicht	$c_0 - x$	x	x

Die Oxonium-Ionen aus der Autoprotolyse sind vernachlässigt; in einer sauren Lösung ist die Autoprotolyse noch weiter zurückgedrängt als in reinem Wasser. Eingesetzt in die Säurekonstante:

$$K_\mathrm{S} = \frac{x^2}{c_0 - x}.$$

Exakte Lösung. Das ist eine quadratische Gleichung $x^2 + K_\mathrm{S}x - K_\mathrm{S}c_0 = 0$ mit der positiven Lösung

$$c(\mathrm{H_3O^+}) = -\frac{K_\mathrm{S}}{2} + \sqrt{\frac{K_\mathrm{S}^2}{4} + K_\mathrm{S} \cdot c_0}.$$

Diese Formel steht in der IQB-Formelsammlung; sie gilt für schwache **und** mittelstarke Säuren.

Näherung für schwache Säuren. Ist die Säure schwach und nicht zu verdünnt, ist x sehr klein gegen c_0. Dann ist $c_0 - x \approx c_0$, und es folgt

$$K_\mathrm{S} \approx \frac{x^2}{c_0} \quad \Rightarrow \quad c(\mathrm{H_3O^+}) = \sqrt{K_\mathrm{S} \cdot c_0} \quad \Rightarrow \quad \mathrm{pH} = \frac{1}{2}(\mathrm{p}K_\mathrm{S} - \lg(c_0)).$$

Wie groß der Anteil der protolysierten Säure-Teilchen ist, gibt der **Protolysegrad** an:

$$\alpha = \frac{c(\mathrm{A^-})}{c_0} = \frac{c(\mathrm{H_3O^+})}{c_0}.$$

Die Näherung ist gut, solange α unter etwa 10 % liegt; der pH-Wert weicht dann um weniger als 0,03 vom exakten Wert ab. Bei mittelstarken Säuren oder sehr verdünnten Lösungen nimmt man die exakte Formel.

Beispiel 4

Essigsäure. Wie groß ist der pH-Wert einer Essigsäure mit $c_0 = 0{,}10\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}$, wie groß ihr Protolysegrad?

Essigsäure ist schwach ($\mathrm{p}K_\mathrm{S} = 4{,}75$). Näherung: $\mathrm{pH} = \frac{1}{2}(4{,}75 - \lg(0{,}10)) = \frac{1}{2}(4{,}75 + 1) = 2{,}875 \approx 2{,}88$.

Also ist $c(\mathrm{H_3O^+}) = 10^{-2{,}88}\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}} = 1{,}3 \cdot 10^{-3}\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}$ und $\alpha = \frac{1{,}3 \cdot 10^{-3}}{0{,}10} = 1{,}3\,\%$. Die Näherung ist berechtigt; die exakte Formel ergibt ebenfalls 2,88.

Beispiel 5

Phosphorsäure: Näherung oder exakt? Wie groß ist der pH-Wert einer Phosphorsäure mit $c_0 = 0{,}10\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}$? (Nur die erste Stufe ist von Bedeutung, $\mathrm{p}K_{\mathrm{S}1} = 2{,}16$.)

Näherung: $\mathrm{pH} = \frac{1}{2}(2{,}16 + 1) = 1{,}58$; damit wäre $\alpha = \frac{10^{-1{,}58}}{0{,}10} = 26\,\%$. Das ist viel zu groß für die Näherung. Exakt mit $K_\mathrm{S} = 10^{-2{,}16}\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}} = 6{,}92 \cdot 10^{-3}\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}$:

$$c(\mathrm{H_3O^+}) = -\frac{6{,}92 \cdot 10^{-3}}{2} + \sqrt{\frac{(6{,}92 \cdot 10^{-3})^2}{4} + 6{,}92 \cdot 10^{-3} \cdot 0{,}10}\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}} = 2{,}31 \cdot 10^{-2}\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}, \quad \mathrm{pH} = 1{,}64.$$

Der Protolysegrad ist 23 %; die Näherung lag um 0,06 zu niedrig.

Abbildung 66 zeigt den pH-Wert in Abhängigkeit von der Ausgangskonzentration. Bei starken Säuren steigt der pH-Wert um eine Einheit je Verdünnung auf ein Zehntel, bei schwachen Säuren nur um eine halbe Einheit: Beim Verdünnen protolysiert ein größerer Anteil der Säure (Prinzip von Le Chatelier), das gleicht einen Teil der Verdünnung aus. Die Näherung (gestrichelt) liegt bei der Essigsäure fast überall auf der exakten Kurve, bei der mittelstarken Phosphorsäure nur bei großen Konzentrationen.

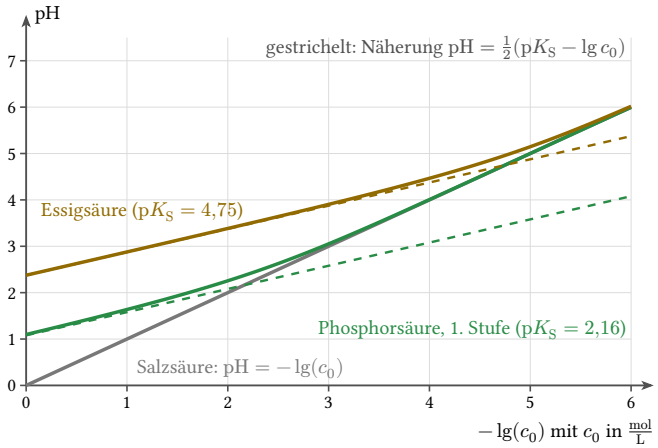


Abbildung 66: pH-Wert in Abhängigkeit von der Ausgangskonzentration (exakt berechnet, durchgezogen) und Näherung für schwache Säuren (gestrichelt). Rechts entspricht $-\lg(c_0) = 6$ der Konzentration $10^{-6}\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}$.

5.4 Schwache Basen und Salzlösungen

Für schwache Basen rechnet man genauso, nur mit K_B und $c(\mathrm{OH^-})$:

$$\mathrm{pOH} = \frac{1}{2}(\mathrm{p}K_\mathrm{B} - \lg(c_0)), \qquad \mathrm{pH} = 14 - \mathrm{pOH}.$$

Schwache Basen sind nicht nur Moleküle wie Ammoniak, sondern auch die Anionen schwacher Säuren. Deshalb reagieren viele **Salzlösungen** nicht neutral:

- Natriumacetat-Lösung ist alkalisch: Das Acetat-Ion ist die korrespondierende Base der Essigsäure ($\mathrm{p}K_\mathrm{B} = 14 - 4{,}75 = 9{,}25$), das Natrium-Ion ist weder Säure noch Base.
- Ammoniumchlorid-Lösung ist sauer: Das Ammonium-Ion ist eine schwache Säure ($\mathrm{p}K_\mathrm{S} = 9{,}25$), das Chlorid-Ion ist praktisch keine Base.
- Soda-Lösung (Natriumcarbonat) ist deutlich alkalisch, denn das Carbonat-Ion ist eine recht starke Base ($\mathrm{p}K_\mathrm{B} = 3{,}67$).
- Natriumchlorid-Lösung ist neutral: Keines der beiden Ionen reagiert merklich mit Wasser.
- Auch hydratisierte Metall-Ionen können Säuren sein: Aluminium- und Eisen(III)-salz-Lösungen sind sauer ($\left[\mathrm{Al(H_2O)_6}\right]^{3+}$, $\mathrm{p}K_\mathrm{S} = 4{,}97$; $\left[\mathrm{Fe(H_2O)_6}\right]^{3+}$, $\mathrm{p}K_\mathrm{S} = 2{,}22$).

Beispiel 6

Ammoniak und Natriumacetat. (a) Ammoniak-Lösung, $c_0 = 0{,}10\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}$, $\mathrm{p}K_\mathrm{B} = 4{,}75$: $\mathrm{pOH} = \frac{1}{2}(4{,}75 + 1) = 2{,}88$, $\mathrm{pH} = 14 - 2{,}88 = 11{,}12$.

(b) Natriumacetat-Lösung, $c_0 = 0{,}10\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}$: Das Acetat-Ion reagiert als Base, $\mathrm{CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-}$, $\mathrm{p}K_\mathrm{B} = 9{,}25$. $\mathrm{pOH} = \frac{1}{2}(9{,}25 + 1) = 5{,}125$, $\mathrm{pH} = 8{,}875 \approx 8{,}88$.

(c) Ammoniumchlorid-Lösung, $c_0 = 0{,}10\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}$: $\mathrm{pH} = \frac{1}{2}(9{,}25 + 1) = 5{,}13$.

Vorgehen: pH-Wert einer Lösung berechnen

a) Welche Teilchen liegen vor? Welches reagiert als Säure oder Base mit Wasser? (Zuschauer-Ionen wie $\mathrm{Na^+}$, $\mathrm{Cl^-}$ streichen.)
b) Stark oder schwach? ($\mathrm{p}K_\mathrm{S}$ bzw. $\mathrm{p}K_\mathrm{B}$ aus der Tabelle.)
c) Stark: $c(\mathrm{H_3O^+}) = c_0$ bzw. $c(\mathrm{OH^-}) = z \cdot c_0$. Schwach: Näherungsformel. Mittelstark: exakte Formel.
d) Bei Basen: $\mathrm{pH} = 14 - \mathrm{pOH}$.
e) Prüfen: Ist das Ergebnis plausibel (sauer, alkalisch)? Ist bei der Näherung $\alpha < 10\,\%$?

Typischer Fehler

Falsch: „Eine Essigsäure mit $c_0 = 0{,}1\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}$ hat den pH-Wert 1."
Richtig: Die Formel $\mathrm{pH} = -\lg(c_0)$ gilt nur für sehr starke Säuren. Essigsäure ist schwach: $\mathrm{pH} = \frac{1}{2}(\mathrm{p}K_\mathrm{S} - \lg(c_0)) = 2{,}88$.

Fachbegriffe

Ausgangskonzentration c_0: Konzentration der Säure oder Base vor der Protolyse (so viel, wie gelöst wurde).
Protolysegrad α: Anteil der protolysierten Säure-Teilchen, $\alpha = \frac{c(\mathrm{A^-})}{c_0}$.
Näherungsverfahren: Rechnung mit $c(\mathrm{HA}) \approx c_0$ für schwache Säuren; $\mathrm{pH} = \frac{1}{2}(\mathrm{p}K_\mathrm{S} - \lg(c_0))$.

Üben: **noctua** ↗ Ausprobieren: **Puffer-Labor** ↗

6 Säure-Base-Titration

BP 3.4.3 (10), 3.4.3 (11) Abi 2027

Auf dem Etikett von Haushaltsessig steht „5 % Säure“. Stimmt das? Lebensmittelkontrolle, Wasserwerke und Chemielabore bestimmen Säure- und Basenkonzentrationen meist durch **Titration**: Man gibt so lange eine Lösung bekannter Konzentration zu, bis die gesuchte Säure oder Base genau verbraucht ist, und rechnet aus dem verbrauchten Volumen zurück.

6.1 Das Prinzip der Maßanalyse

Bei einer **Säure-Base-Titration** liegt die Probelösung mit der unbekannten Konzentration in einem Becherglas oder Erlenmeyerkolben vor (**Vorlage**). Aus einer **Bürette** tropft man eine **Maßlösung** bekannter Konzentration zu, bei Säuren meist Natronlauge, bei Basen meist Salzsäure. Gesucht ist der Punkt, an dem die zugegebene Stoffmenge an Hydroxid-Ionen genau der Stoffmenge an Säure in der Vorlage entspricht.

Definition

Der **Äquivalenzpunkt** (ÄP) einer Titration ist erreicht, wenn die zugegebene Stoffmenge der Maßlösung der Stoffmenge der Probe genau entspricht (äquivalent ist). Für eine einprotonige Säure HA und Natronlauge gilt dort

$$n(\mathrm{HA}) = n(\mathrm{OH^-}) \quad \Rightarrow \quad c(\mathrm{HA}) \cdot V(\mathrm{HA}) = c(\mathrm{NaOH}) \cdot V_{\mathrm{ÄP}}(\mathrm{NaOH}).$$

Den Äquivalenzpunkt erkennt man am Farbumschlag eines Indikators (Kapitel 9), am Sprung des pH-Werts (Abbildung 67) oder am Knick der Leitfähigkeit (Kapitel 8).

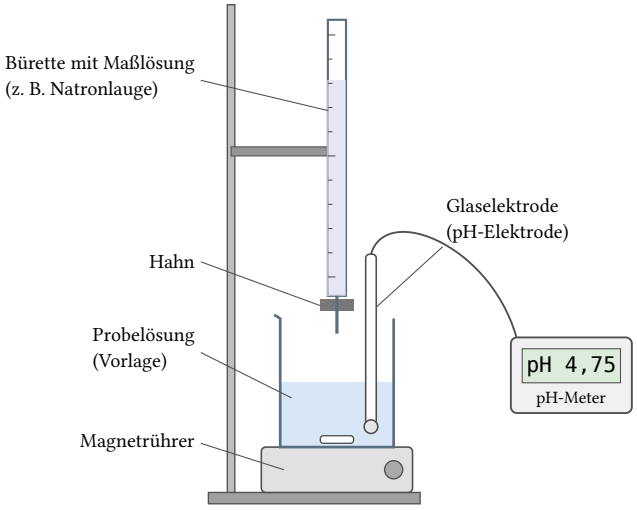


Abbildung 67: Aufbau einer Titration mit pH-Meter. Der Magnetrührer sorgt dafür, dass sich jeder Tropfen der Maßlösung sofort verteilt.

Beispiel 7

Essigsäuregehalt von Haushaltsessig. 10,0 mL Essig werden mit Wasser auf 100,0 mL aufgefüllt. 20,0 mL dieser verdünnten Lösung werden mit Natronlauge ($c = 0{,}100\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}$) titriert; bis zum Äquivalenzpunkt werden 16,8 mL verbraucht. Berechne die Stoffmengen- und die Massenkonzentration der Essigsäure im Essig.

a) Stoffmenge der Hydroxid-Ionen: $n(\mathrm{OH^-}) = 0{,}100\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}} \cdot 0{,}0168\ \mathrm{L} = 1{,}68 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{mol} = n(\mathrm{CH_3COOH})$ in 20,0 mL.

b) Konzentration der verdünnten Lösung: $c = \frac{1{,}68 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{mol}}{0{,}0200\ \mathrm{L}} = 0{,}0840\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}$.

c) Der Essig war zehnfach verdünnt: $c(\mathrm{CH_3COOH}) = 0{,}840\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}$.

d) Massenkonzentration mit $M(\mathrm{CH_3COOH}) = 60{,}05\ \frac{\mathrm{g}}{\mathrm{mol}}$: $\beta = 0{,}840\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}} \cdot 60{,}05\ \frac{\mathrm{g}}{\mathrm{mol}} = 50{,}4\ \frac{\mathrm{g}}{\mathrm{L}}$. Mit der Dichte von etwa $1\ \frac{\mathrm{g}}{\mathrm{mL}}$ entspricht das einem Massenanteil von etwa 5,0 %. Das Etikett stimmt.

Versuch: Titration von Salzsäure und Essigsäure mit Natronlauge

Durchführung: Je 20,0 mL Salzsäure und Essigsäure (beide etwa $0{,}1\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}$) werden mit der Vollpipette in ein Becherglas gegeben und mit etwas Wasser verdünnt, damit die pH-Elektrode eintaucht (das Verdünnen ändert die Stoffmenge der Säure nicht). Aufbau wie in Abbildung 67. Man gibt Natronlauge ($c = 0{,}100\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}$) in Schritten von 1 mL zu, in der Nähe des Sprungs in Schritten von 0,1 bis 0,2 mL, und notiert jeweils den pH-Wert, sobald sich die Anzeige nicht mehr ändert. Es wird bis etwa 40 mL titriert.

Beobachtung: Die Messwerte ergeben Titrationskurven wie in Abbildung 68 und Abbildung 69: Der pH-Wert steigt erst langsam, springt in der Nähe von 20 mL steil an und steigt dann wieder langsam. Bei der Essigsäure liegt der Anfangs-pH höher, der Sprung ist kleiner und beginnt erst bei etwa pH 7.

Deutung: Siehe die folgenden Abschnitte. Aus dem Volumen am Äquivalenzpunkt folgt die Konzentration der Säure, aus dem pH-Wert am Halbäquivalenzpunkt der pK_S-Wert der Essigsäure.

Sicherheit: Schutzbrille. Natronlauge und Salzsäure mit $c = 0{,}1\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ sind nach GHS nicht mehr als reizend eingestuft (Grenze für Natronlauge 0,5 %, für Salzsäure 10 %), Spritzer in die Augen schaden aber trotzdem. Pipettieren nur mit Pipettierhilfe. Die pH-Elektrode ist zerbrechlich und wird nach jeder Messreihe mit Wasser abgespült.

6.2 Titrationskurve: starke Säure mit starker Base

Trägt man den pH-Wert gegen das zugegebene Volumen der Maßlösung auf, erhält man die **Titrationskurve**. Für die Titration von 20,0 mL Salzsäure ($c = 0{,}100\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}$, also $n_0 = 2{,}00$ mmol) mit Natronlauge ($c = 0{,}100\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}$) lassen sich alle Punkte berechnen. Vor dem Äquivalenzpunkt bestimmt der Rest an Oxonium-Ionen den pH-Wert, danach der Überschuss an Hydroxid-Ionen. Wichtig: Das Gesamtvolumen wächst mit jeder Zugabe.

$V(\text{NaOH})$	Was liegt vor?	Konzentration	pH
0 mL	2,00 mmol H_3O^+ in 20 mL	$c(H_3O^+) = 0{,}100\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}$	1,00
10,0 mL	1,00 mmol H_3O^+ in 30 mL	$c(H_3O^+) = 0{,}0333\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}$	1,48
19,9 mL	0,01 mmol H_3O^+ in 39,9 mL	$c(H_3O^+) = 2{,}5 \cdot 10^{-4}\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}$	3,60
20,0 mL	Natriumchlorid-Lösung	$c(H_3O^+) = 10^{-7}\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}$	7,00
20,1 mL	0,01 mmol OH^- in 40,1 mL	$c(OH^-) = 2{,}5 \cdot 10^{-4}\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}$	10,40
30,0 mL	1,00 mmol OH^- in 50 mL	$c(OH^-) = 0{,}0200\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}$	12,30

Zwischen 19,9 mL und 20,1 mL, also bei einer Zugabe von nur vier Tropfen, springt der pH-Wert von 3,6 auf 10,4. Der Grund ist der Logarithmus: Bis 19,9 mL sind 99,5 % der Oxonium-Ionen verbraucht, der pH-Wert ist aber erst um 2,6 Einheiten gestiegen. Die letzten 0,5 % ändern die Konzentration dagegen um viele Zehnerpotenzen. Der Äquivalenzpunkt liegt am Wendepunkt in der Mitte des Sprungs, bei pH 7: Es liegt nur noch eine Natriumchlorid-Lösung vor.

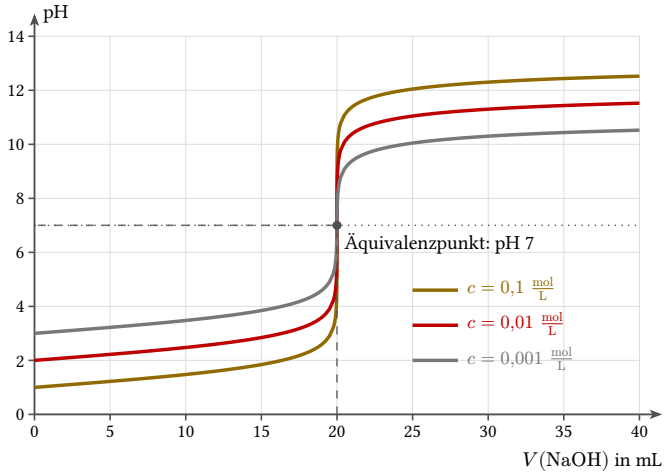


Abbildung 68: Titrationskurven von je 20 mL Salzsäure mit Natronlauge gleicher Konzentration (berechnet). Je verdünnter die Lösungen, desto kleiner der pH-Sprung.

Je verdünnter die Lösungen, desto höher beginnt die Kurve, desto tiefer endet sie und desto kleiner wird der Sprung (Abbildung 68). Bei $c = 0{,}001\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ reicht er nur noch von etwa pH 5 bis pH 9; das macht die Wahl des Indikators schwieriger (Kapitel 9).

6.3 Titrationskurve: schwache Säure mit starker Base

Die Titration von Essigsäure (20,0 mL, $c = 0{,}100\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}$) mit Natronlauge (0,100 $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$) ergibt eine andere Kurve (Abbildung 69). Ihre **charakteristischen Punkte** lassen sich alle mit den Formeln dieses Skripts berechnen.

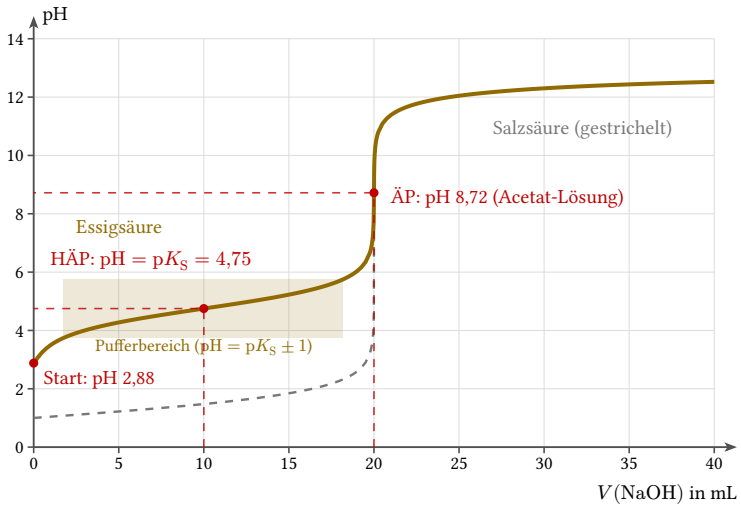


Abbildung 69: Titrationskurve von 20 mL Essigsäure mit Natronlauge (beide 0,1 $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$), berechnet; zum Vergleich gestrichelt die Kurve der Salzsäure. HÄP: Halbäquivalenzpunkt, ÄP: Äquivalenzpunkt.

Anfangspunkt. Reine Essigsäure, schwache Säure: $\text{pH} = \frac{1}{2}(4{,}75 + 1) \approx 2{,}88$.

Vor dem Äquivalenzpunkt. Die Hydroxid-Ionen reagieren vollständig mit Essigsäure-Molekülen ($K = 10^{14-4{,}75} = 10^{9{,}25}$):

$$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$$

Es liegt ein Gemisch aus Essigsäure und Acetat-Ionen vor, deren Stoffmengen man aus der zugegebenen Natronlauge kennt. Aus der Säurekonstante folgt durch Umstellen und Logarithmieren

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = K_\text{S} \cdot \frac{c(\text{CH}_3\text{COOH})}{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}, \qquad \text{pH} = \text{p}K_\text{S} + \lg\left(\frac{n(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{n(\text{CH}_3\text{COOH})}\right).$$

(Das Volumen kürzt sich im Verhältnis heraus.) Bei 5,0 mL sind 0,50 mmol Acetat entstanden und 1,50 mmol Essigsäure übrig: $\text{pH} = 4{,}75 + \lg\left(\frac{0{,}50}{1{,}50}\right) = 4{,}27$. Diese Gleichung heißt Henderson-Hasselbalch-Gleichung; sie ist die Grundlage der Puffer (Kapitel 10). In diesem Bereich ändert sich der pH-Wert nur wenig, die Lösung ist ein Puffer.

Halbäquivalenzpunkt. Ist genau die Hälfte der Essigsäure umgesetzt (hier bei 10,0 mL), liegen gleich viele Essigsäure-Moleküle und Acetat-Ionen vor:

Merksatz

Am **Halbäquivalenzpunkt** (HÄP) einer schwachen Säure gilt $c(\text{HA}) = c(\text{A}^-)$ und damit

$$\text{pH} = \text{p}K_\text{S}.$$

So lässt sich der $\text{p}K_\text{S}$-Wert einer Säure aus einer gemessenen Titrationskurve ablesen.

Äquivalenzpunkt. Alle Essigsäure ist zu Acetat umgesetzt; es liegt eine Natriumacetat-Lösung mit $n = 2{,}00$ mmol in 40,0 mL vor, $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 0{,}0500\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}$. Das Acetat-Ion ist eine schwache Base:

$$\text{pOH} = \frac{1}{2}(9{,}25 - \lg(0{,}0500)) = \frac{1}{2}(9{,}25 + 1{,}30) = 5{,}28, \qquad \text{pH} = 8{,}72.$$

Der Äquivalenzpunkt liegt also im **Alkalischen**.

Nach dem Äquivalenzpunkt. Der Überschuss an Hydroxid-Ionen bestimmt den pH-Wert, die schwache Base Acetat trägt kaum noch bei. Die Kurve fällt mit der der Salzsäure zusammen.

Typischer Fehler

Falsch: „Am Äquivalenzpunkt ist die Lösung immer neutral."

Richtig: Am Äquivalenzpunkt liegen Säure und Base in äquivalenten Mengen vor. Neutral (pH 7) ist die Lösung nur bei starker Säure mit starker Base. Bei schwacher Säure liegt der ÄP im Alkalischen, bei schwacher Base im Sauren. Äquivalenzpunkt und **Neutralpunkt** sind verschiedene Punkte.

Vorgehen: Äquivalenzpunkt aus einer Messkurve bestimmen (Tangentenverfahren)

a) An die beiden flachen Kurvenäste vor und nach dem Sprung je eine Tangente legen, die zueinander parallel sind.
b) In der Mitte zwischen den beiden Tangenten eine dritte Parallele zeichnen.
c) Der Schnittpunkt dieser Mittelparallele mit der Kurve ist der Äquivalenzpunkt; sein Volumen liest man auf der Rechtsachse ab.
d) Bei einer schwachen Säure: Beim halben Äquivalenzvolumen den pH-Wert ablesen, das ist $\mathrm{p}K_\mathrm{S}$.

6.4 Titration einer schwachen Base

Titriert man umgekehrt eine schwache Base mit Salzsäure, zum Beispiel Ammoniak-Lösung, fällt der pH-Wert (Abbildung 70). Am Halbäquivalenzpunkt liegen Ammoniak und Ammonium-Ionen in gleicher Menge vor; dort ist $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_\mathrm{S}(\mathrm{NH_4^+}) = 9{,}25$. Am Äquivalenzpunkt liegt eine Ammoniumchlorid-Lösung vor ($c = 0{,}050\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}$), der pH-Wert ist $\frac{1}{2}(9{,}25 + 1{,}30) = 5{,}28$, also sauer. Eine schwache Säure mit einer schwachen Base zu titrieren, ist dagegen nicht sinnvoll: Die Kurve hat keinen deutlichen Sprung.

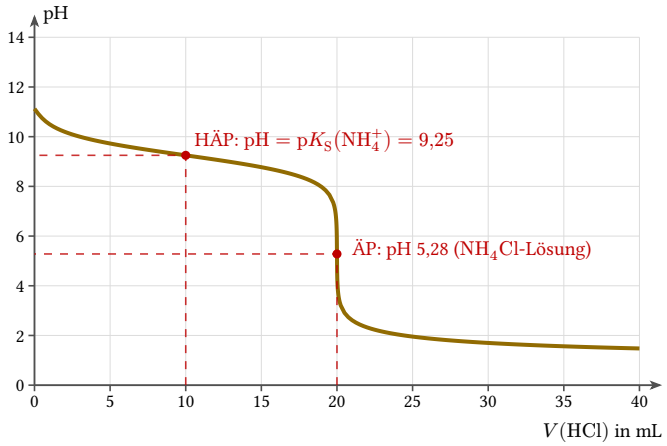


Abbildung 70: Titrationskurve von 20 mL Ammoniak-Lösung mit Salzsäure (beide 0,1 $\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}$), berechnet.

Fachbegriffe

Titration (Maßanalyse): Konzentrationsbestimmung durch Zugabe einer Maßlösung bekannter Konzentration bis zum Äquivalenzpunkt.
Maßlösung, Vorlage: Lösung bekannter Konzentration in der Bürette bzw. Probelösung im Becherglas.
Äquivalenzpunkt: Punkt, an dem die zugegebene Stoffmenge der Maßlösung der Stoffmenge der Probe entspricht.
Halbäquivalenzpunkt: Punkt, an dem die Hälfte der Probe umgesetzt ist; bei schwachen Säuren gilt dort $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_\mathrm{S}$.
Titrationskurve: pH-Wert in Abhängigkeit vom Volumen der zugegebenen Maßlösung.
Neutralpunkt: Punkt mit $c(\mathrm{H_3O^+}) = c(\mathrm{OH^-})$, bei 25 °C pH 7.

Üben: **noctua** ↗ Ausprobieren: **Titration** ↗

7 Titrationskurven mehrprotoniger Säuren

BP 3.4.3 (12) Abi 2027

Cola-Getränke enthalten Phosphorsäure, Mineralwasser Hydrogencarbonat, Batteriesäure ist Schwefelsäure. Alle drei sind mehrprotonig. Ihre Titrationskurven zeigen manchmal mehrere Sprünge, manchmal nur einen. Wovon hängt das ab?

7.1 Phosphorsäure: drei Stufen, zwei Sprünge

Bei der Titration von Phosphorsäure mit Natronlauge werden die drei Protonen nacheinander übertragen, denn die drei Stufen haben sehr verschiedene pK_S-Werte:

$$H_3PO_4 \xrightarrow{OH^-} H_2PO_4^- \xrightarrow{OH^-} HPO_4^{2-} \xrightarrow{OH^-} PO_4^{3-} \qquad (pK_S = 2{,}16;\ 7{,}21;\ 12{,}32)$$

Die Natronlauge reagiert zuerst mit der stärksten Säure, dem H_3PO_4-Molekül. Erst wenn es fast ganz verbraucht ist, wird das Dihydrogenphosphat-Ion protolysiert. Abbildung 71 zeigt die berechnete Kurve, Abbildung 72 die Anteile der vier Teilchen in Abhängigkeit vom pH-Wert. Liest man beide Abbildungen zusammen, sieht man, welche Teilchen an jedem Punkt der Kurve vorliegen.

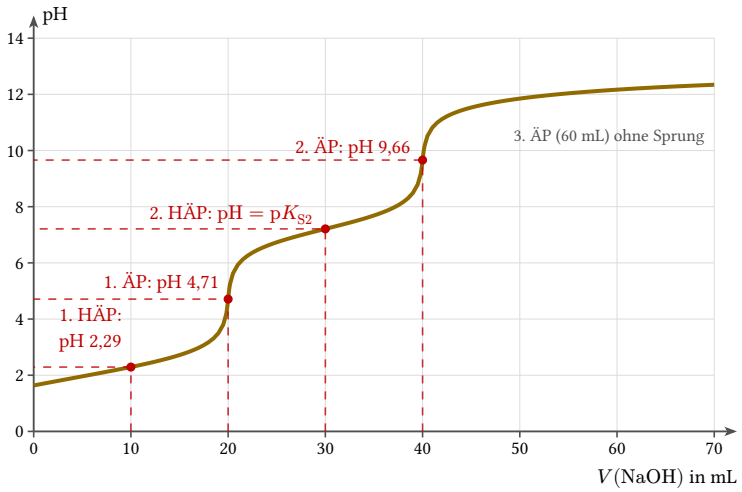


Abbildung 71: Titrationskurve von 20 mL Phosphorsäure ($c = 0{,}1\ \frac{mol}{L}$) mit Natronlauge ($0{,}1\ \frac{mol}{L}$), berechnet.

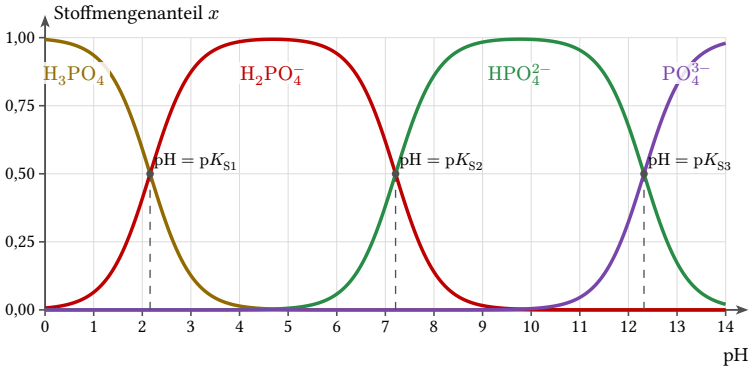


Abbildung 72: Stoffmengenanteile der Teilchen des Phosphorsäure-Systems in Abhängigkeit vom pH-Wert (berechnet). Wo sich zwei Kurven schneiden, ist $pH = pK_S$ der jeweiligen Stufe.

- **Erster Äquivalenzpunkt** (20 mL): Alle H_3PO_4-Moleküle sind zu $H_2PO_4^-$ umgesetzt; es liegt eine Natriumdihydrogenphosphat-Lösung vor. Das Dihydrogenphosphat-Ion ist ein Ampholyt (siehe unten), der pH-Wert liegt bei etwa 4,7.
- **Zweiter Halbäquivalenzpunkt** (30 mL): $c(H_2PO_4^-) = c(HPO_4^{2-})$, also $pH = pK_{S2} = 7{,}21$. Dieses Gemisch ist der Phosphatpuffer (Kapitel 10).
- **Zweiter Äquivalenzpunkt** (40 mL): Es liegt HPO_4^{2-} vor, wieder ein Ampholyt; der pH-Wert liegt bei etwa 9,7.

- **Dritter Äquivalenzpunkt** (60 mL): Hier ist kein Sprung zu sehen. Das Hydrogenphosphat-Ion ist eine so schwache Säure ($pK_{S3} = 12{,}32$), dass seine Protolyse erst bei pH-Werten merklich wird, die die zugegebene Natronlauge selbst kaum noch erreicht.
- **Erster Halbäquivalenzpunkt** (10 mL): Hier ist der pH-Wert 2,29, also **nicht** gleich pK_{S1}. Die Phosphorsäure ist mittelstark; schon ohne Natronlauge ist fast ein Viertel protolysiert. Die Formel $pH = pK_S$ am Halbäquivalenzpunkt gilt nur für schwache Säuren.

Warum liegt der erste Äquivalenzpunkt bei pH 4,7? Ein Ampholyt wie $H_2PO_4^-$ reagiert als Säure **und** als Base, im Wesentlichen mit sich selbst:

$$2\,H_2PO_4^- \rightleftharpoons H_3PO_4 + HPO_4^{2-}, \qquad \text{also} \quad c(H_3PO_4) \approx c(HPO_4^{2-}).$$

Multipliziert man die Säurekonstanten der ersten und zweiten Stufe,

$$K_{S1} \cdot K_{S2} = \frac{c(H_3O^+) \cdot c(H_2PO_4^-)}{c(H_3PO_4)} \cdot \frac{c(H_3O^+) \cdot c(HPO_4^{2-})}{c(H_2PO_4^-)} = c^2(H_3O^+) \cdot \frac{c(HPO_4^{2-})}{c(H_3PO_4)} \approx c^2(H_3O^+),$$

so folgt für die Lösung eines Ampholyten

$$pH \approx \frac{1}{2}(pK_{S1} + pK_{S2}).$$

Für $H_2PO_4^-$ ergibt das $\frac{1}{2}(2{,}16 + 7{,}21) = 4{,}69$, für HPO_4^{2-} entsprechend $\frac{1}{2}(7{,}21 + 12{,}32) = 9{,}77$. Die exakte Rechnung liefert 4,71 und 9,66, denn bei der zweiten Stufe spielt die Autoprotolyse des Wassers schon mit. Bemerkenswert: Der pH-Wert einer Ampholyt-Lösung hängt in dieser Näherung nicht von der Konzentration ab.

Merksatz

Eine mehrprotonige Säure zeigt für jede Stufe einen eigenen Sprung, wenn sich die pK_S-Werte benachbarter Stufen um mindestens etwa 4 Einheiten unterscheiden und die Stufe nicht zu schwach ist (pK_S unter etwa 10). Am Äquivalenzpunkt einer Zwischenstufe liegt ein Ampholyt vor: $pH \approx \frac{1}{2}(pK_{S1} + pK_{S2})$. Am Halbäquivalenzpunkt einer schwachen Stufe ist $pH = pK_S$ dieser Stufe. Aufeinanderfolgende Äquivalenzpunkte liegen im gleichen Volumenabstand, nämlich beim Ein-, Zwei- und Dreifachen des Volumens bis zum ersten ÄP.

7.2 Schwefelsäure: zwei Protonen, ein Sprung

Bei der Schwefelsäure liegen die beiden Stufen zu dicht beieinander, und auch die zweite ist noch recht stark ($pK_{S2} = 1{,}99$). Die Natronlauge neutralisiert deshalb beide Protonen praktisch gleichzeitig; die Titrationskurve hat nur **einen** Sprung, beim Volumen, das **beiden** Protonen entspricht. Für die Auswertung heißt das:

$$H_2SO_4 + 2\ NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O, \qquad n(NaOH) = 2 \cdot n(H_2SO_4).$$

Beispiel 8

Konzentration einer Schwefelsäure. 20,0 mL Schwefelsäure verbrauchen bis zum Äquivalenzpunkt 20,0 mL Natronlauge mit $c = 0{,}100\ \frac{mol}{L}$.

$n(NaOH) = 2{,}00$ mmol, also $n(H_2SO_4) = 1{,}00$ mmol und $c(H_2SO_4) = \frac{1{,}00\ mmol}{20{,}0\ mL} = 0{,}0500\ \frac{mol}{L}$. Am Äquivalenzpunkt liegt eine Natriumsulfat-Lösung vor; der pH-Wert ist mit 7,3 fast neutral, denn das Sulfat-Ion ist nur eine sehr schwache Base ($pK_B = 12{,}01$).

Typischer Fehler

Falsch: „$n(H_2SO_4) = n(NaOH)$, also $c(H_2SO_4) = 0{,}100\ \frac{mol}{L}$."

Richtig: Jedes Schwefelsäure-Molekül gibt zwei Protonen ab: $n(H_2SO_4) = \frac{1}{2}n(NaOH)$. Bei mehrprotonigen Säuren steht der Faktor in der Reaktionsgleichung.

7.3 Kohlensäure und Carbonat

Titriert man eine Soda-Lösung (Natriumcarbonat) mit Salzsäure, nimmt das Carbonat-Ion nacheinander zwei Protonen auf (Abbildung 73):

$$CO_3^{2-} \xrightarrow{H_3O^+} HCO_3^- \xrightarrow{H_3O^+} H_2CO_3 \quad (CO_2 + H_2O)$$

Der erste Äquivalenzpunkt liegt bei pH 8,34: Dort liegt der Ampholyt Hydrogencarbonat vor, $\frac{1}{2}(6{,}35 + 10{,}33) = 8{,}34$. Das ist auch der pH-Wert einer Natron-Lösung (Kapitel 2). Der zweite liegt bei pH 3,9, wo gelöstes Kohlenstoffdioxid

vorliegt. Wasserwerke nutzen genau diese beiden Punkte: Sie titrieren eine Wasserprobe mit Salzsäure bis pH 8,2 und bis pH 4,3 und bestimmen so den Gehalt an Carbonat und Hydrogencarbonat (die **Säurekapazität**), aus dem die Carbonathärte folgt.

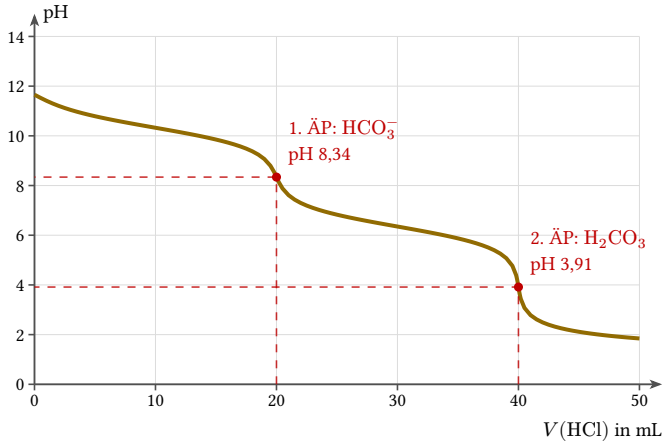


Abbildung 73: Titrationskurve von 20 mL Natriumcarbonat-Lösung (0,1 $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$) mit Salzsäure (0,1 $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$), berechnet. Bei realen Messungen entweicht in der Nähe des zweiten Äquivalenzpunkts Kohlenstoffdioxid.

Fachbegriffe

mehrprotonige Säure: gibt mehrere Protonen stufenweise ab, $pK_{S1} < pK_{S2} < pK_{S3}$.
Ampholyt-Lösung: am Äquivalenzpunkt einer Zwischenstufe; $pH \approx \frac{1}{2}(pK_{S1} + pK_{S2})$.
Verteilungsdiagramm: Stoffmengenanteile der Teilchen eines Säure-Base-Systems in Abhängigkeit vom pH-Wert.

Üben: **noctua** ↗ Ausprobieren: **Titration** ↗

8 Konduktometrische Titration

BP 3.4.3 (13) Abi 2027

Rotwein, Fruchtsaft oder eine trübe Bodenprobe lassen sich schlecht mit einem Farbindikator titrieren, weil man den Umschlag nicht sieht. Statt des pH-Werts kann man auch die elektrische Leitfähigkeit der Lösung messen. Sie ändert sich während der Titration in charakteristischer Weise, weil Ionen verschwinden und andere entstehen. Dieses Verfahren heißt **Konduktometrie** (lateinisch *conducere*, „leiten“).

8.1 Leitfähigkeit von Ionenlösungen

In einer Elektrolytlösung transportieren die Ionen die Ladung. Die **elektrische Leitfähigkeit** κ (Einheit Siemens je Zentimeter, $\frac{\mathrm{S}}{\mathrm{cm}}$) hängt davon ab, wie viele Ionen vorhanden sind, wie hoch sie geladen sind und wie schnell sie wandern. In verdünnten Lösungen setzt sich κ aus Beiträgen der einzelnen Ionen zusammen; jeder Beitrag ist das Produkt aus Konzentration und **Ionenleitfähigkeit** λ:

Ion	H_3O^+	OH^-	Na^+	K^+	Cl^-	CH_3COO^-	$\frac{1}{2}SO_4^{2-}$
λ in $\frac{\mathrm{S\cdot cm^2}}{\mathrm{mol}}$	349,8	198,6	50,1	73,5	76,4	40,9	80,0

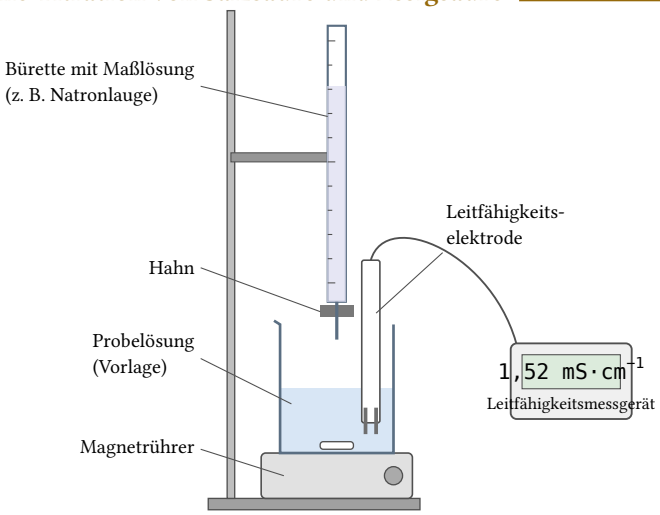
Grenzleitfähigkeiten bei 25 °C (Laidler/Meiser 1982, übereinstimmend mit dem CRC Handbook).

Auffällig ist, dass Oxonium- und Hydroxid-Ionen fünf- bis siebenmal so gut leiten wie andere Ionen. Sie müssen gar nicht selbst durch die Lösung wandern: Ein Oxonium-Ion gibt ein Proton an ein benachbartes Wasser-Molekül ab, das wieder eines an seinen Nachbarn und so fort. Die Ladung springt so über Wasserstoffbrücken durch die Lösung, ähnlich wie bei einer Reihe von Billardkugeln, bei der der Stoß am Ende ankommt, ohne dass eine Kugel weit rollt (**Grotthuss-Mechanismus**). Für Hydroxid-Ionen gilt das entsprechend in Gegenrichtung.

Gemessen wird mit einer Leitfähigkeitselektrode aus zwei Platinplättchen in festem Abstand. Man legt eine **Wechselspannung** an, damit an den Elektroden keine Elektrolyse stattfindet, und misst die Stromstärke; das Messgerät rechnet in κ um. Für die Titration genügt es, wenn die angezeigten Werte zur Leitfähigkeit proportional sind.

8.2 Titrationskurven der Konduktometrie

Versuch: Konduktometrische Titration von Salzsäure und Essigsäure



Durchführung: 10,0 mL Salzsäure (etwa 0,1 $\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}$) werden mit Wasser auf etwa 100 mL verdünnt. Man gibt Natronlauge ($c = 1{,}00\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}$) in Schritten von 0,1 mL zu und notiert jeweils die Leitfähigkeit. Die Messung wird mit Essigsäure wiederholt. (Die Maßlösung ist zehnmal konzentrierter als die Probe; so ändert sich das Volumen kaum, und die Messpunkte liegen auf Geraden.)

Beobachtung: Bei der Salzsäure sinkt die Leitfähigkeit zunächst linear und steigt nach dem Äquivalenzpunkt wieder linear an. Bei der Essigsäure ist sie anfangs gering, steigt langsam und nach dem Äquivalenzpunkt deutlich steiler an.

Deutung: Siehe Text und Abbildung 74. Den Äquivalenzpunkt erhält man als Schnittpunkt der beiden Geraden.

Sicherheit: Natronlauge ($c = 1\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}$) ist ätzend (GHS05): Schutzbrille und Handschuhe.

Salzsäure mit Natronlauge. Bei der Neutralisation reagieren die Oxonium-Ionen mit den zugegebenen Hydroxid-Ionen zu Wasser. Die Chlorid-Ionen bleiben, und für jedes verschwundene Oxonium-Ion kommt ein Natrium-Ion hinzu:

$$\underbrace{H_3O^+ + Cl^-}_{\text{gut leitend}} + Na^+ + OH^- \rightarrow \underbrace{Na^+ + Cl^-}_{\text{schlechter leitend}} + 2H_2O$$

Weil Natrium-Ionen ($\lambda = 50{,}1$) viel schlechter leiten als Oxonium-Ionen (349,8), sinkt die Leitfähigkeit bis zum Äquivalenzpunkt. Danach kommen Natrium- und Hydroxid-Ionen hinzu, die nicht mehr reagieren; die Leitfähigkeit steigt wieder, wegen der gut leitenden Hydroxid-Ionen ziemlich steil. Am Äquivalenzpunkt hat die Kurve ein **Minimum**.

Beispiel 9

Leitfähigkeit am Anfang und am Äquivalenzpunkt. 100 mL Salzsäure ($c = 0{,}0100\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}$) werden mit Natronlauge ($c = 0{,}100\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}$) titriert. Mit $1\ \text{L} = 1000\ \text{cm}^3$ ist $c = 0{,}0100\ \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 1{,}00 \cdot 10^{-5}\ \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$.

Anfang: $\kappa = 1{,}00 \cdot 10^{-5}\ \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \cdot (349{,}8 + 76{,}4) \frac{\text{S} \cdot \text{cm}^2}{\text{mol}} = 4{,}26 \cdot 10^{-3}\ \frac{\text{S}}{\text{cm}} = 4{,}26\ \frac{\text{mS}}{\text{cm}}$.

Äquivalenzpunkt nach 10,0 mL: Es liegt Natriumchlorid vor, $c = \frac{1{,}00\ \text{mmol}}{110\ \text{mL}} = 9{,}09 \cdot 10^{-3}\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}$, also $\kappa = 9{,}09 \cdot 10^{-6}\ \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \cdot (50{,}1 + 76{,}4) \frac{\text{S} \cdot \text{cm}^2}{\text{mol}} = 1{,}15\ \frac{\text{mS}}{\text{cm}}$.

Die gemessenen Werte liegen etwas niedriger, weil sich die Ionen in realen Lösungen gegenseitig behindern; für die Lage des Äquivalenzpunkts spielt das keine Rolle.

Essigsäure mit Natronlauge. Die Essigsäure ist nur zu gut 1 % protolysiert, die Lösung leitet anfangs schlecht. Mit der Natronlauge entstehen Natrium- und Acetat-Ionen, die Leitfähigkeit steigt langsam an. (Ganz am Anfang sinkt sie kurz ein wenig, weil die wenigen Oxonium-Ionen zuerst verbraucht werden.) Nach dem Äquivalenzpunkt steigt sie wie bei der Salzsäure steiler an. Auch hier liegt der Äquivalenzpunkt am Knick (Abbildung 74).

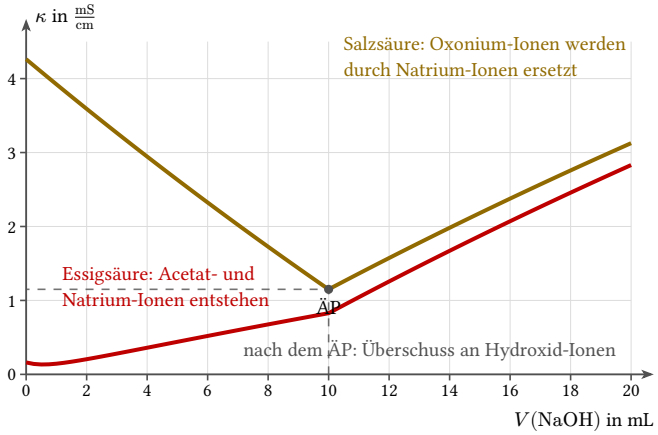


Abbildung 74: Leitfähigkeit bei der Titration von je 100 mL Salzsäure und Essigsäure ($0{,}01\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}$) mit Natronlauge ($0{,}1\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}$), berechnet aus den Grenzleitfähigkeiten. Die Volumenzunahme ist berücksichtigt; deshalb sind die Äste leicht gekrümmt.

Merksatz

Bei der **konduktometrischen Titration** verfolgt man die Leitfähigkeit während der Titration. Der Äquivalenzpunkt liegt am Knick der Messkurve, man bestimmt ihn als Schnittpunkt der beiden annähernd geraden Äste. Entscheidend ist, welche Ionen verschwinden und welche hinzukommen, und wie gut sie leiten. Vorteile: kein Indikator nötig, auch für trübe, farbige und sehr verdünnte Lösungen und für schwache Säuren geeignet.

Fachbegriffe

Konduktometrie: Messung der elektrischen Leitfähigkeit; konduktometrische Titration: Titration mit Leitfähigkeitsmessung.
elektrische Leitfähigkeit κ: Fähigkeit einer Lösung, Strom zu leiten; Einheit $\frac{\text{S}}{\text{cm}}$.
Ionenleitfähigkeit λ: Beitrag eines Ions zur Leitfähigkeit je Stoffmengenkonzentration.
Grotthuss-Mechanismus: Ladungstransport durch Weitergabe von Protonen über Wasserstoffbrücken; Grund für die hohe Leitfähigkeit von H_3O^+ und OH^-.

Üben: **noctua** ↗

9 Indikatoren und Dünnschichtchromatografie

BP 3.4.3 (14), 3.4.3 (15) Abi 2027

Rotkohlsaft ist in Essig rot, in Wasser violett, in Seifenlauge grün. Universalindikator zeigt sogar viele Farben nacheinander. Warum ändert ein Stoff seine Farbe mit dem pH-Wert, und woraus besteht ein Indikator, der so viele Farben kann?

9.1 Indikatoren sind schwache Säuren

Ein **Säure-Base-Indikator** ist ein Farbstoff, der selbst eine schwache Brønsted-Säure ist. Seine Säureform HInd und seine korrespondierende Base $\mathrm{Ind^-}$ haben verschiedene Farben, weil die Abgabe des Protons das System der delokalisierten Elektronen im Molekül verändert und damit, welches Licht absorbiert wird (Farbstoffe: CL8).

$$\mathrm{HInd + H_2O \rightleftharpoons Ind^- + H_3O^+} \qquad K_\mathrm{S}(\mathrm{HInd}) = \frac{c(\mathrm{H_3O^+}) \cdot c(\mathrm{Ind^-})}{c(\mathrm{HInd})}$$

Bromthymolblau ist zum Beispiel als HInd gelb und als $\mathrm{Ind^-}$ blau. Stellt man die Säurekonstante um, sieht man, wovon das Verhältnis der beiden Formen abhängt:

$$\frac{c(\mathrm{Ind^-})}{c(\mathrm{HInd})} = \frac{K_\mathrm{S}(\mathrm{HInd})}{c(\mathrm{H_3O^+})} \qquad \text{bzw.} \qquad \mathrm{pH} = \mathrm{p}K_\mathrm{S}(\mathrm{HInd}) + \lg\left(\frac{c(\mathrm{Ind^-})}{c(\mathrm{HInd})}\right).$$

In stark saurer Lösung liegt fast nur HInd vor, in alkalischer fast nur $\mathrm{Ind^-}$. Ist $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_\mathrm{S}(\mathrm{HInd})$, liegen beide Formen gleich häufig vor, und man sieht die **Mischfarbe** (bei Bromthymolblau grün). Das Auge nimmt eine Farbe als „rein“ wahr, wenn die andere Form weniger als etwa ein Zehntel ausmacht. Die Mischfarbe sieht man also etwa zwischen $c(\mathrm{Ind^-}) : c(\mathrm{HInd}) = 1 : 10$ und $10 : 1$:

Merksatz

Der **Umschlagbereich** eines Indikators liegt etwa bei $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_\mathrm{S}(\mathrm{HInd}) \pm 1$. In der Mitte, bei $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_\mathrm{S}(\mathrm{HInd})$, liegen Säure- und Basenform gleich häufig vor (Mischfarbe).

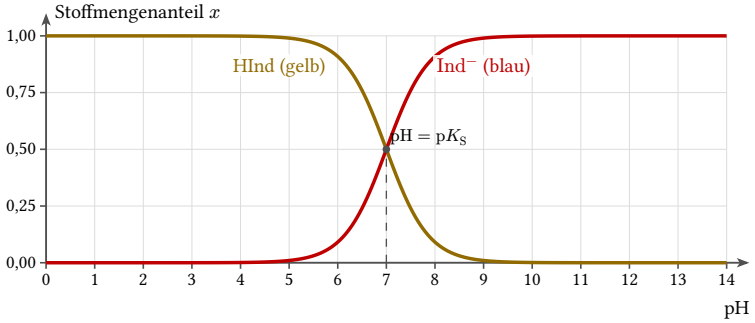


Abbildung 75: Anteile von Säure- und Basenform eines Indikators mit $\mathrm{p}K_\mathrm{S}(\mathrm{HInd}) = 7{,}0$ (Modell, ähnlich Bromthymolblau). Zwischen pH 6 und pH 8 sieht man Mischfarben.

Abbildung 76 zeigt die Umschlagbereiche gebräuchlicher Indikatoren. Thymolblau hat zwei Umschlagbereiche, weil es eine zweiprotonige Säure ist. Phenolphthalein ist in der Säureform farblos und wird zwischen pH 8,2 und 10,0 rosa bis purpur (pink); in sehr stark alkalischer Lösung entfärbt es sich langsam wieder. Ein **Universalindikator** ist ein Gemisch mehrerer Indikatoren, deren Umschlagbereiche aneinander anschließen; so ergibt sich eine Farbfolge über die ganze pH-Skala. Auch Naturfarbstoffe wie die Anthocyane im Rotkohl sind Indikatoren.

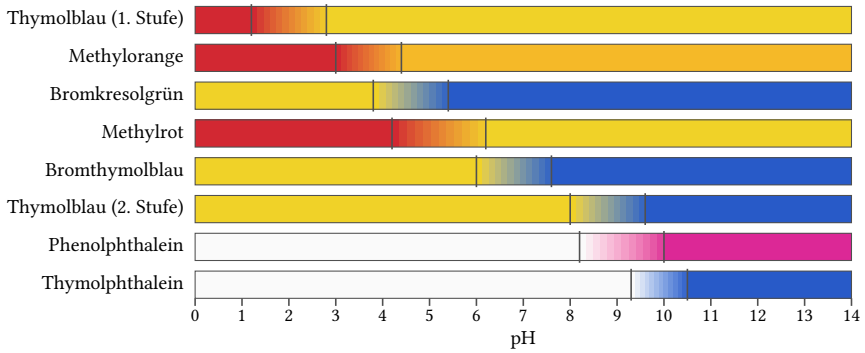


Abbildung 76: Umschlagbereiche gebräuchlicher Indikatoren (Werte wie in der IQB-Formelsammlung; die Grenzen hängen etwas vom Beobachter und von der Konzentration ab, deshalb nennen Bücher teils leicht andere Werte).

9.2 Den passenden Indikator wählen

Bei einer Titration soll der Indikator genau dann umschlagen, wenn der Äquivalenzpunkt erreicht ist. Sein Umschlagbereich muss deshalb im **steilen Teil** der Titrationskurve liegen (Abbildung 77):

- **Salzsäure mit Natronlauge** ($0{,}1\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}$): Der Sprung reicht von pH 3,6 bis 10,4. Methylorange, Bromthymolblau und Phenolphthalein schlagen alle innerhalb weniger Tropfen um den Äquivalenzpunkt um; alle drei sind geeignet.
- **Essigsäure mit Natronlauge:** Der Sprung beginnt erst bei etwa pH 7 und liegt um den Äquivalenzpunkt bei pH 8,7. Geeignet ist Phenolphthalein. Methylorange schlüge schon nach wenigen Millilitern um, mitten im Pufferbereich, und würde einen viel zu kleinen Verbrauch vortäuschen.
- **Ammoniak mit Salzsäure:** Der Äquivalenzpunkt liegt bei pH 5,3; geeignet ist zum Beispiel Methylrot.
- **Phosphorsäure:** Den ersten Äquivalenzpunkt (pH 4,7) zeigt Methylorange oder Bromkresolgrün, den zweiten (pH 9,7) Thymolphthalein.

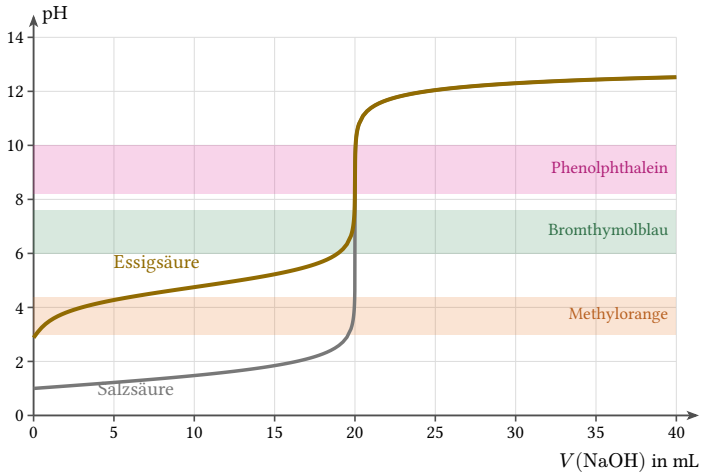


Abbildung 77: Titrationskurven von Salzsäure und Essigsäure ($0{,}1\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}$) mit den Umschlagbereichen dreier Indikatoren. Für die Essigsäure passt nur Phenolphthalein.

Man gibt nur wenige Tropfen Indikator zu, denn auch der Indikator ist eine Säure und verbraucht Maßlösung. Der Punkt, an dem man den Farbumschlag sieht, heißt **Endpunkt** der Titration; bei richtig gewähltem Indikator stimmt er praktisch mit dem Äquivalenzpunkt überein.

Typischer Fehler

Falsch: „Bei jeder Titration muss der Indikator bei pH 7 umschlagen."

Richtig: Der Indikator muss am **Äquivalenzpunkt** umschlagen, nicht am Neutralpunkt. Bei Essigsäure liegt der Äquivalenzpunkt bei pH 8,7, deshalb nimmt man Phenolphthalein.

9.3 Woraus besteht Universalindikator? Dünnschichtchromatografie

Um herauszufinden, welche Farbstoffe in einem Universalindikator stecken, trennt man ihn durch **Dünnschichtchromatografie** (DC). Das Verfahren trennt Stoffe nach ihrer unterschiedlichen Verteilung zwischen zwei Phasen:

- Die **stationäre Phase** ist eine dünne Schicht aus einem feinkörnigen, polaren Feststoff, meist Kieselgel, auf einer Kunststofffolie oder Glasplatte.
- Die **mobile Phase** (das Fließmittel) ist eine Flüssigkeit oder ein Flüssigkeitsgemisch, das durch Kapillarkräfte in der Schicht nach oben steigt.

Die Teilchen eines Stoffes werden ständig an der Oberfläche der stationären Phase festgehalten (adsorbiert) und wieder vom Fließmittel gelöst. Stoffe, die stärker mit der stationären Phase wechselwirken (beim polaren Kieselgel: polarere Stoffe), wandern langsamer; Stoffe, die sich besser im Fließmittel lösen, wandern schneller. So trennen sich die Bestandteile in Flecken.

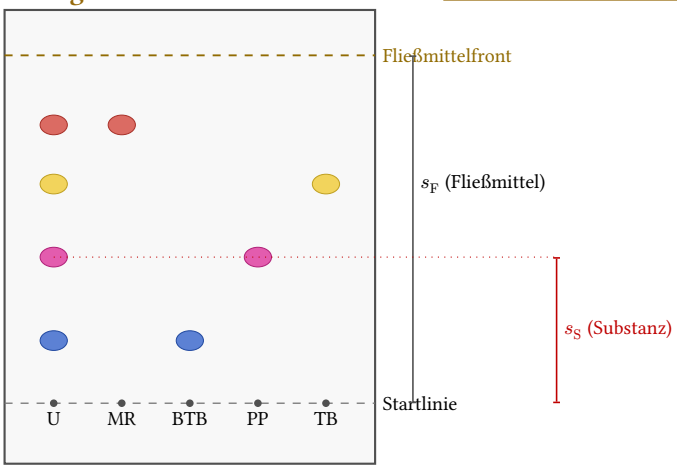
Definition

Der R_f**-Wert** (Retentionsfaktor) eines Stoffes ist das Verhältnis der Laufstrecke des Stoffes zur Laufstrecke des Fließmittels, beide gemessen ab der Startlinie:

$$R_f = \frac{s_S}{s_F} \qquad (0 < R_f < 1).$$

Unter gleichen Bedingungen (stationäre Phase, Fließmittel, Temperatur) ist der R_f-Wert für einen Stoff charakteristisch.

Versuch: Dünnschichtchromatografie von Universalindikator



Durchführung: Auf einer DC-Folie mit Kieselgel wird 1 cm über dem unteren Rand mit Bleistift die Startlinie gezogen. Mit Kapillaren trägt man nebeneinander kleine Flecken auf: Universalindikator (U) und zum Vergleich Methylrot (MR), Bromthymolblau (BTB), Phenolphthalein (PP) und Thymolblau (TB). Die Folie wird in eine Kammer gestellt, deren Boden einige Millimeter hoch mit dem Fließmittel bedeckt ist (die Startlinie muss darüber liegen), und die Kammer wird verschlossen. Ist das Fließmittel fast oben angekommen, nimmt man die Folie heraus, markiert sofort die Fließmittelfront und lässt sie trocknen. Dann hält man sie kurz über eine Schale mit Ammoniak-Lösung: Die Indikatoren zeigen ihre Basenform.

Beobachtung: Der Universalindikator trennt sich in mehrere farbige Flecken. Jeder liegt auf derselben Höhe wie einer der Vergleichsflecken; Phenolphthalein wird erst im Ammoniakdampf sichtbar (pink). Die Zeichnung zeigt ein mögliches Ergebnis (schematisch).

Deutung: Der Universalindikator ist ein Gemisch; seine Bestandteile werden durch Vergleich der R_f-Werte mit den Reinstoffen auf derselben Platte erkannt. Dass im Ammoniakdampf Farben erscheinen, zeigt die Säure-Base-Natur der Farbstoffe.

Sicherheit: Fließmittel enthalten meist entzündbare organische Lösungsmittel (GHS02): keine offene Flamme, Abzug. Phenolphthalein steht im Verdacht, Krebs zu erzeugen (GHS08); nur verdünnte Lösungen, Handschuhe. Ammoniakdampf reizt die Atemwege.

Beispiel 10

***R_f*-Wert bestimmen.** In der Abbildung im Versuchskasten ist das Fließmittel $s_F = 4{,}6$ cm weit gelaufen, der pinkfarbene Fleck $s_S = 1{,}9$ cm. Also ist $R_f = \frac{1{,}9\ \text{cm}}{4{,}6\ \text{cm}} = 0{,}41$. Da der Vergleichsfleck des Phenolphthaleins auf derselben Höhe liegt, enthält der Universalindikator Phenolphthalein.

Eine Gleichheit der R_f-Werte macht die Zuordnung wahrscheinlich, beweist sie aber nicht: Zwei verschiedene Stoffe können zufällig gleich weit laufen. Sicherer wird die Zuordnung mit einem zweiten Fließmittel oder mit zusätzlichen Eigenschaften, hier etwa der Farbe in Säure und Base.

Fachbegriffe

Säure-Base-Indikator: Farbstoff, der eine schwache Säure ist; Säure- und Basenform haben verschiedene Farben.
Umschlagbereich: pH-Bereich der Mischfarbe, etwa $\mathrm{p}K_S(\mathrm{HInd}) \pm 1$.
Universalindikator: Gemisch mehrerer Indikatoren mit aneinander anschließenden Umschlagbereichen.
Endpunkt: Punkt, an dem der Indikator umschlägt; soll mit dem Äquivalenzpunkt übereinstimmen.
Dünnschichtchromatografie: Trennverfahren mit einer dünnen stationären Phase und einem aufsteigenden Fließmittel.
stationäre Phase, mobile Phase: festes Trägermaterial (z. B. Kieselgel) bzw. Fließmittel.
R_f-Wert: $\frac{s_S}{s_F}$, für einen Stoff unter gleichen Bedingungen charakteristisch.

Üben: **noctua** ↗ Ausprobieren: **Titration** ↗

10 Puffersysteme

BP 3.4.3 (16) Abi 2027

Gibt man zu 100 mL reinem Wasser einen einzigen Milliliter Salzsäure ($c = 1\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}$), sinkt der pH-Wert von 7,0 auf 2,0. Gibt man denselben Milliliter zu 100 mL einer Lösung, die Essigsäure und Natriumacetat enthält (je 0,1 $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$), sinkt der pH-Wert nur von 4,75 auf 4,66. Solche Lösungen, die den pH-Wert trotz Zugabe von Säure oder Base fast konstant halten, heißen Puffer. Ohne sie gäbe es kein Leben.

10.1 Wie ein Puffer wirkt

Definition

Ein **Puffer** (eine Pufferlösung) ist eine Lösung einer schwachen Säure und ihrer korrespondierenden Base in vergleichbaren Konzentrationen. Sie hält den pH-Wert bei Zugabe begrenzter Mengen Säure oder Base und beim Verdünnen nahezu konstant.

Im Acetatpuffer liegen Essigsäure-Moleküle und Acetat-Ionen in großer Zahl nebeneinander vor. Beide fangen zugegebene Ionen ab:

- Zugegebene Oxonium-Ionen reagieren mit Acetat-Ionen: $\mathrm{CH_3COO^- + H_3O^+ \rightarrow CH_3COOH + H_2O}$.
- Zugegebene Hydroxid-Ionen reagieren mit Essigsäure-Molekülen: $\mathrm{CH_3COOH + OH^- \rightarrow CH_3COO^- + H_2O}$.

Beide Reaktionen laufen praktisch vollständig ab ($K = 10^{4{,}75}$ bzw. $10^{9{,}25}$). Die starke Säure oder Base wird also gegen die schwache Säure bzw. Base **ausgetauscht**. Dadurch ändert sich nur das Verhältnis von Säure zu Base im Puffer ein wenig, und davon hängt der pH-Wert, wie die folgende Gleichung zeigt, nur logarithmisch ab.

10.2 Die Henderson-Hasselbalch-Gleichung

Man geht von der Säurekonstante der Puffersäure aus und löst nach $c(\mathrm{H_3O^+})$ auf:

$$K_\mathrm{S} = \frac{c(\mathrm{H_3O^+}) \cdot c(\mathrm{A^-})}{c(\mathrm{HA})} \quad \Rightarrow \quad c(\mathrm{H_3O^+}) = K_\mathrm{S} \cdot \frac{c(\mathrm{HA})}{c(\mathrm{A^-})}.$$

Logarithmieren und Multiplizieren mit -1 ergibt:

$$-\lg(c(\mathrm{H_3O^+})) = -\lg(K_\mathrm{S}) - \lg\left(\frac{c(\mathrm{HA})}{c(\mathrm{A^-})}\right) \quad \Rightarrow \quad \mathrm{pH} = \mathrm{p}K_\mathrm{S} + \lg\left(\frac{c(\mathrm{A^-})}{c(\mathrm{HA})}\right).$$

Merksatz

Henderson-Hasselbalch-Gleichung: Für einen Puffer aus der schwachen Säure HA und ihrer korrespondierenden Base $\mathrm{A^-}$ gilt

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_\mathrm{S} + \lg\left(\frac{c(\mathrm{A^-})}{c(\mathrm{HA})}\right).$$

Da beide Teilchen im selben Volumen gelöst sind, darf man statt der Konzentrationen auch die Stoffmengen einsetzen. Bei $c(\mathrm{A^-}) = c(\mathrm{HA})$ ist $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_\mathrm{S}$.

Die Gleichung beruht auf zwei Näherungen: Die Säure ist so schwach, dass ihre eigene Protolyse die Konzentrationen nicht merklich ändert, und die Base ist so schwach, dass ihre Reaktion mit Wasser ebenfalls vernachlässigbar ist. Man setzt also einfach die Konzentrationen ein, mit denen der Puffer hergestellt wurde. Das gilt gut, solange beide Konzentrationen deutlich größer als $c(\mathrm{H_3O^+})$ und $c(\mathrm{OH^-})$ sind und ihr Verhältnis zwischen 1 : 10 und 10 : 1 liegt.

Beispiel 11

Säure in den Puffer. Zu 100 mL Acetatpuffer ($c(\mathrm{CH_3COOH}) = c(\mathrm{CH_3COO^-}) = 0{,}10\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}$) gibt man 1,0 mL Salzsäure ($c = 1{,}0\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}$). Wie ändert sich der pH-Wert?

a) Vorher: je $n = 0{,}10\ \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0{,}100\ \text{L} = 10\ \text{mmol}$, $\mathrm{pH} = 4{,}75 + \lg\left(\frac{10}{10}\right) = 4{,}75$.

b) Zugegeben: $n(\mathrm{H_3O^+}) = 1{,}0\ \text{mmol}$; sie reagieren mit 1,0 mmol Acetat-Ionen zu Essigsäure.

c) Nachher: $n(\mathrm{CH_3COO^-}) = 9{,}0\ \text{mmol}$, $n(\mathrm{CH_3COOH}) = 11{,}0\ \text{mmol}$, $\mathrm{pH} = 4{,}75 + \lg\left(\frac{9{,}0}{11{,}0}\right) = 4{,}66$.

Zum Vergleich Wasser: $c(\mathrm{H_3O^+}) = \frac{1{,}0\ \text{mmol}}{101\ \text{mL}} = 9{,}9 \cdot 10^{-3}\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}$, $\mathrm{pH} = 2{,}00$. Der Puffer ändert seinen pH-Wert um 0,09, das Wasser um 5,0 Einheiten.

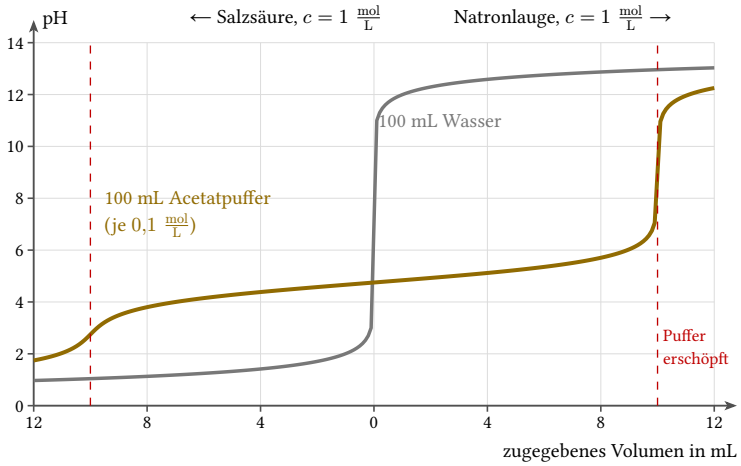


Abbildung 78: pH-Wert von 100 mL Acetatpuffer (je 0,1 $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$) und 100 mL Wasser bei Zugabe von Salzsäure (links) bzw. Natronlauge (rechts) mit $c = 1$ $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$, berechnet. Nach 10 mL ist eine der beiden Pufferkomponenten verbraucht.

10.3 Pufferbereich und Pufferkapazität

Ein Puffer wirkt nicht unbegrenzt. Abbildung 78 zeigt: Ist eine der beiden Komponenten verbraucht, ändert sich der pH-Wert so stark wie in Wasser.

- Der **Pufferbereich** reicht etwa von $\text{pH} = \text{p}K_\text{S} - 1$ bis $\text{pH} = \text{p}K_\text{S} + 1$, also über das Konzentrationsverhältnis von 1 : 10 bis 10 : 1. Will man einen bestimmten pH-Wert puffern, wählt man eine Säure, deren $\text{p}K_\text{S}$-Wert möglichst nahe daran liegt. In der Titrationskurve der Essigsäure ist der Pufferbereich der flache Teil um den Halbäquivalenzpunkt (Abbildung 69).
- Die **Pufferkapazität** gibt an, wie viel starke Säure oder Base ein Puffer aufnehmen kann, bis sich der pH-Wert um eine Einheit ändert. Sie ist umso größer, je höher die Konzentrationen der Pufferkomponenten sind, und am größten, wenn beide gleich konzentriert sind. Der Acetatpuffer oben kann etwa 8 mmol Salzsäure aufnehmen, bevor der pH-Wert auf 3,75 sinkt: Aus $\frac{10-x}{10+x} = \frac{1}{10}$ folgt $x = 8{,}2$ mmol.
- Beim **Verdünnen** ändert sich das Verhältnis $\frac{c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})}$ nicht, der pH-Wert bleibt (im Gültigkeitsbereich der Gleichung) gleich; die Pufferkapazität sinkt aber.

Herstellung. Einen Puffer stellt man her, indem man eine schwache Säure mit einem Salz ihrer korrespondierenden Base mischt, zum Beispiel Essigsäure mit Natriumacetat, oder indem man eine schwache Säure mit Natronlauge teilweise neutralisiert. Für einen Acetatpuffer mit pH 5,00 braucht man das Verhältnis

$$\frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} = 10^{\text{pH} - \text{p}K_\text{S}} = 10^{5{,}00-4{,}75} = 10^{0{,}25} = 1{,}78.$$

10.4 Puffer in Natur, Körper und Technik

Der Blutpuffer. Das wichtigste Puffersystem im Blut ist der Kohlensäure-Hydrogencarbonat-Puffer (Abbildung 79). Bei Körpertemperatur ist für dieses System $\text{p}K_\text{S} = 6{,}1$ (bezogen auf das gesamte gelöste Kohlenstoffdioxid). Im arteriellen Blut sind etwa 24 $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ Hydrogencarbonat und 1,2 $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ gelöstes Kohlenstoffdioxid enthalten:

$$\text{pH} = 6{,}1 + \lg\left(\frac{24\ \frac{\text{mmol}}{\text{L}}}{1{,}2\ \frac{\text{mmol}}{\text{L}}}\right) = 6{,}1 + \lg(20) = 6{,}1 + 1{,}3 = 7{,}4.$$

Das Verhältnis 20 : 1 liegt weit außerhalb des „idealen“ Pufferbereichs. Trotzdem puffert das System sehr gut, weil es **offen** ist: Die Lunge atmet überschüssiges Kohlenstoffdioxid ab, die Niere scheidet Oxonium-Ionen aus und hält die Hydrogencarbonat-Konzentration ein. Atmet ein Mensch zu schnell (Hyperventilation, etwa bei Panik), sinkt der Kohlenstoffdioxidgehalt, der pH-Wert steigt (Alkalose); Kribbeln und Krämpfe sind die Folge. Ist die Atmung gestört oder entstehen bei extremer Anstrengung viele Säuren, sinkt er (Azidose). Daneben puffern Proteine wie das Hämoglobin und, vor allem in den Zellen, der Phosphatpuffer $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$.

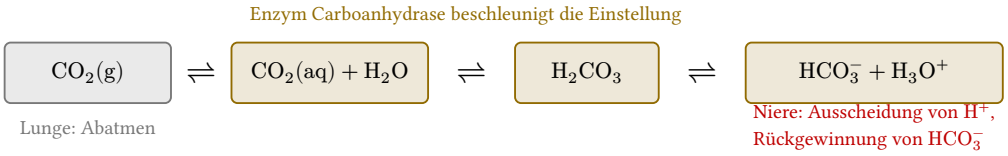


Abbildung 79: Kohlensäure-Hydrogencarbonat-Puffer im Blut. Lunge und Niere halten die Konzentrationen der Pufferkomponenten nahezu konstant (offenes System).

Weitere Beispiele.

- Kalkhaltige Böden und Gewässer werden durch Carbonat und Hydrogencarbonat gepuffert; saurer Regen schadet dort weniger als auf Granit oder Buntsandstein. Auch das Meerwasser ist ein Carbonatpuffer; seine Kapazität ist groß, aber nicht unbegrenzt (Meeresversauerung).
- Lebensmittel und Kosmetik enthalten Puffer, etwa Citronensäure und Citrat (E 330, E 331) in Getränken oder Milchsäure-Puffer in hautfreundlichen Waschlotionen (pH etwa 5,5).
- Im Labor kalibriert man pH-Meter mit Pufferlösungen, und Enzyme, Zellkulturen oder Elektrophoresen brauchen gepufferte Lösungen.

Typischer Fehler

Falsch: „Ein Puffer hat immer den pH-Wert 7."

Richtig: Ein Puffer hält **seinen** pH-Wert, und der liegt nahe am pK_S-Wert der Puffersäure: Acetatpuffer bei etwa 4,8, Phosphatpuffer bei etwa 7,2, Ammoniumpuffer bei etwa 9,3.

Fachbegriffe

Puffer: Lösung einer schwachen Säure und ihrer korrespondierenden Base; hält den pH-Wert nahezu konstant.
Henderson-Hasselbalch-Gleichung: $\mathrm{pH} = pK_S + \lg\left(\frac{c(A^-)}{c(HA)}\right)$.
Pufferbereich: etwa $pK_S \pm 1$.
Pufferkapazität: Stoffmenge an starker Säure oder Base, die ein Puffer aufnehmen kann, bis sich der pH-Wert um eine Einheit ändert.
Blutpuffer: vor allem Kohlensäure-Hydrogencarbonat-Puffer, offenes System mit Lunge und Niere.

Üben: **noctua** ↗ Ausprobieren: **Puffer-Labor** ↗

