



# Vorlesung zum Lehramtsgrundpraktikum

Dr. Magdalena Rusan

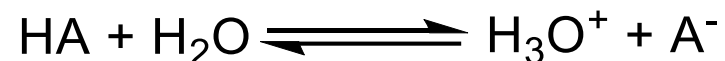
Kapitel 4

Säure-Base-Chemie Teil 2

17.11.2023

# Säure-Base-Chemie

## Säurestärke



Lage des Gleichgewichts entspricht der Stärke der Säure

Starke Säure bedeutete große Tendenz zur Deprotonierung

→ Gleichgewicht liegt mehr auf der rechten Seite als bei einer schwächeren Säure

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

[HA]

Konzentration an nicht dissoziierter Säure

[H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>]

Oxoniumionenkonzentration

[A<sup>-</sup>]

Konzentration der Säureanionen

[H<sub>2</sub>O]

Konzentration Wasser

bei verdünnten Lösungen → Konzentration von H<sub>2</sub>O konstant

wässrige Säure- bzw. Basenlösungen gelten als verdünnt, wenn Konzentration ≤ 1 mol/L

# Säure-Base-Chemie

## Säurestärke $K_s$

$$K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_s = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$K_s$  Werte häufig sehr groß, daher negativer dekadischer Logarithmus:

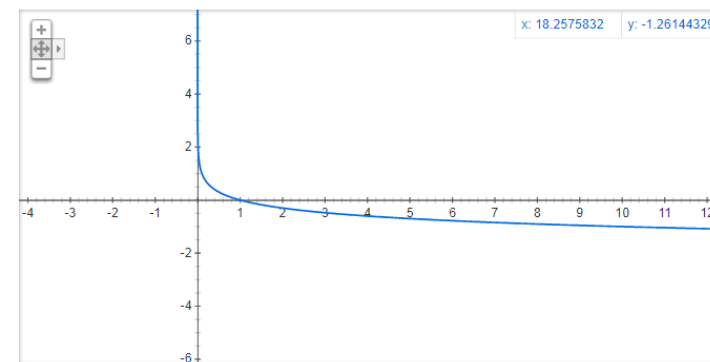
$$\text{p}K_s = -\lg K_s$$

Bsp.:  $K_s = 10 \rightarrow \text{p}K_s = -1$ ,  $K_s = 1000 \rightarrow \text{p}K_s = -3$

starke Säuren: rechte Seite des  
Protolysegleichgewichtes überwiegt  $\rightarrow$  Zähler  
größer als Nenner  $\rightarrow K_s > 1 \rightarrow \text{p}K_s < 0$

je schwächer die Säure, desto größer ihr  $\text{p}K_s$ -Wert  
schwache Säuren:  $K_s < 1 \rightarrow \text{p}K_s > 0$  weil Nenner  
größer als Zähler im Massenwirkungsgesetz

Grafik für  $-\log(x)$



# Säure-Base-Chemie


**Tab. 32** Protochemische „Spannungsreihe“ einiger Säure-Base-Systeme (Wasser 25°C).

Säure	⇌ Base	+ H <sup>+</sup>	pK <sub>s</sub>
HClO <sub>4</sub>	⇌ ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	+ H <sup>+</sup>	~ -10
HCl	⇌ Cl <sup>-</sup>	+ H <sup>+</sup>	- 7.0
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	⇌ HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	+ H <sup>+</sup>	- 3.0
H <sub>4</sub> PO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	⇌ H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	+ H <sup>+</sup>	~ - 3
HClO <sub>3</sub>	⇌ ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	+ H <sup>+</sup>	- 2.7
HNO <sub>3</sub>	⇌ NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	+ H <sup>+</sup>	- 1.37
<b>H<sub>3</sub>O<sup>+</sup></b>	⇌ <b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>+ H<sup>+</sup></b>	<b>∓ 0<sup>a)</sup></b>
SO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O	⇌ HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	+ H <sup>+</sup>	+ 1.90
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	⇌ SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	+ H <sup>+</sup>	+ 1.96
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	⇌ H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	+ H <sup>+</sup>	+ 2.161
[Fe(OH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	⇌ [Fe(OH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> (OH)] <sup>2+</sup>	+ H <sup>+</sup>	+ 2.46
HF	⇌ F <sup>-</sup>	+ H <sup>+</sup>	+ 3.17
HAc	⇌ Ac <sup>-</sup>	+ H <sup>+</sup>	+ 4.75
[Al(OH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	⇌ [Al(OH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> (OH)] <sup>2+</sup>	+ H <sup>+</sup>	+ 4.97
CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	⇌ HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	+ H <sup>+</sup>	+ 6.35
[Fe(OH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>	⇌ [Fe(OH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> (OH)] <sup>+</sup>	+ H <sup>+</sup>	+ 6.74
H <sub>2</sub> S	⇌ HS <sup>-</sup>	+ H <sup>+</sup>	+ 6.99
HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	⇌ SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	+ H <sup>+</sup>	+ 7.20
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	⇌ HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	+ H <sup>+</sup>	+ 7.207
HClO	⇌ ClO <sup>-</sup>	+ H <sup>+</sup>	+ 7.537
HCN	⇌ CN <sup>-</sup>	+ H <sup>+</sup>	+ 9.21
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	⇌ NH <sub>3</sub>	+ H <sup>+</sup>	+ 9.25
[Zn(OH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>	⇌ [Zn(OH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> (OH)] <sup>+</sup>	+ H <sup>+</sup>	+ 8.96
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	⇌ CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	+ H <sup>+</sup>	+ 10.33
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	⇌ HO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	+ H <sup>+</sup>	+ 11.65
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	⇌ PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	+ H <sup>+</sup>	+ 12.325
HS <sup>-</sup>	⇌ S <sup>2-</sup>	+ H <sup>+</sup>	+ 12.89
<b>H<sub>2</sub>O</b>	⇌ <b>OH<sup>-</sup></b>	<b>+ H<sup>+</sup></b>	<b>+ 14.00<sup>a)</sup></b>
NH <sub>3</sub>	⇌ NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	+ H <sup>+</sup>	+ 23
OH <sup>-</sup>	⇌ O <sup>2-</sup>	+ H <sup>+</sup>	+ 29
H <sub>2</sub>	⇌ H <sup>-</sup>	+ H <sup>+</sup>	+ 39

Holleman, Wiberg, Lehrbuch  
der Anorganischen Chemie,  
102. Auflage

## pK<sub>s</sub>-Werte

pK<sub>s</sub>-Werte einiger Säure-Base-Paare bei 25°C (pK<sub>s</sub> = -lg K<sub>s</sub>)

Säure	Base	pK <sub>s</sub>
HClO <sub>4</sub>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-10
HCl	Cl <sup>-</sup>	- 7
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	- 3.9
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O	- 1.74
HNO <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	- 1.37
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	+ 1.96
H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	+ 1.90
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	+ 2.16
[Fe(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	[Fe(OH)(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> ] <sup>2+</sup>	+ 2.46
HF	F <sup>-</sup>	+ 3.18
CH <sub>3</sub> COOH	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	+ 4.75
[Al(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	[Al(OH)(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> ] <sup>2+</sup>	+ 4.97
CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	+ 6.35
[Fe(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>	[Fe(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> OH] <sup>+</sup>	+ 6.74
H <sub>2</sub> S	HS <sup>-</sup>	+ 6.99
HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	+ 7.20
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	+ 7.21
[Zn(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>	[Zn(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> OH] <sup>+</sup>	+ 8.96
HCN	CN <sup>-</sup>	+ 9.21
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NH <sub>3</sub>	+ 9.25
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	+ 10.33
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	HO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	+ 11.65
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	+ 12.32
HS <sup>-</sup>	S <sup>2-</sup>	+ 12.89
H <sub>2</sub> O	OH <sup>-</sup>	+ 15.74
OH <sup>-</sup>	O <sup>2-</sup>	+ 29

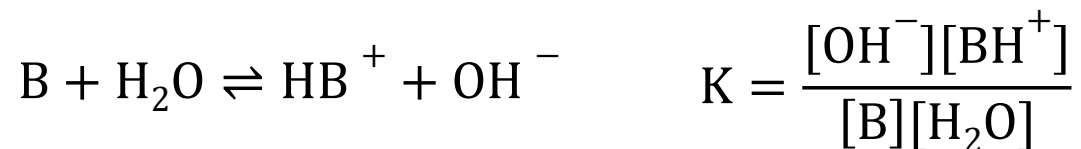
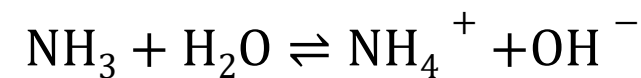
Stärke der  
Säure nimmt  
zu ↑

↓  
Stärke der  
Base nimmt  
zu

Internettabelle

a) Die Konzentration des Wassers (55.3 mol/l) ist als Konstante im pK<sub>s</sub>-Wert mit enthalten (ist dies nicht der Fall, so gilt: K<sub>s</sub> = [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>][OH<sup>-</sup>]/[H<sub>2</sub>O] = 10<sup>-15.9</sup> [mol/l]).

## Säure-Base-Chemie

Basenkonstante  $K_B$ z.B. Neutralbase  $NH_3$ 

$$K \cdot [H_2O] = K_B = \frac{[OH^-][BH^+]}{[B]}$$

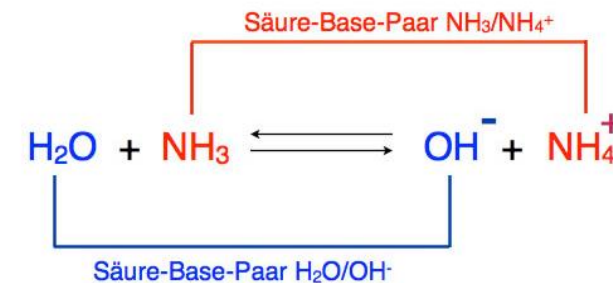
Analog

$$pK_B = -\lg K_B$$

$$K_S \cdot K_B = 10^{-14}$$

$$pK_S + pK_B = pK_W = 14$$

$$pK_B(NH_3) = 14 - pK_S(NH_4^+)$$



# Säure-Base-Chemie

## pH-Werte starker Säuren

z.B. HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub>    pK<sub>s</sub> < 0

Protolysegleichgewicht starker Säuren liegt praktisch vollständig auf der rechten Seite des Massenwirkungsgesetzes, da nahezu alle Säuremoleküle H<sub>2</sub>O zu H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> protonieren.

→ Konzentration von H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> ist gleich der Ausgangskonzentration c<sub>0</sub> der Säure

### Starke Säuren

pK<sub>s</sub> < 0

[H<sub>3</sub>O]<sup>+</sup> = [A<sup>-</sup>] = [HA<sub>0</sub>]

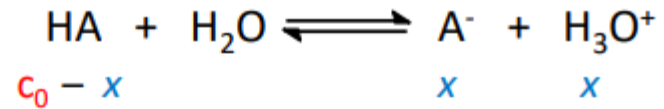
$$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg[\text{HA}] = -\lg c_0$$

Analog gilt für starke Basen:  $\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg[\text{Base}] = -\lg c_0$

# Säure-Base-Chemie

## pH-Werte mittelstarker Säuren

z.B. HF



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



$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = -1/2 \times K_S + \sqrt{\frac{1}{4} \times K_S^2 + K_S \times c_0}$$

**Bzw. für mittelstarke Basen**

$$c(\text{OH}^-) = -1/2 \times K_B + \sqrt{\frac{1}{4} \times K_B^2 + K_B \times c_0}$$

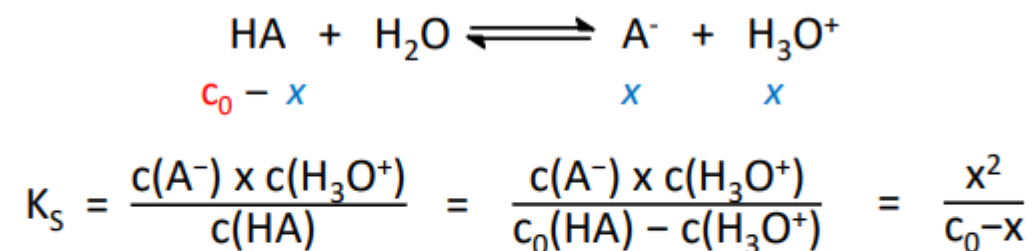
Quelle: Prof. Ivanovic-Burmazovic

# Säure-Base-Chemie

## pH-Werte schwacher Säuren

z.B. Essigsäure  $\text{CH}_3\text{COOH}$   $\text{p}K_s > 0$

Protolysegleichgewicht schwacher Säuren liegt weitestgehend auf der linken Seite des Massenwirkungsgesetzes.



**Näherung**

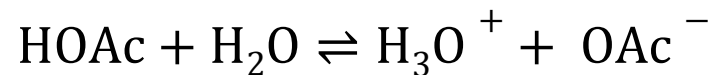
$$x = c(\text{H}_3\text{O}^+) = c(\text{A}^-)$$



$$c_0 \gg c(\text{H}_3\text{O}^+) \text{ somit } c(\text{HA}) \approx c_0$$



## Säure-Base-Chemie



$$K_s = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OAc}^-]}{[\text{HOAc}]} \quad c(\text{H}_2\text{O}) = \text{konstant}$$

$\text{CH}_3\text{COOH}$ : Essigsäure HOAc

$\text{CH}_3\text{COO}^-$ : Acetat-Ion  $\text{OAc}^-$

Da aus einem Molekül HOAc ein  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ion und ein  $\text{OAc}^-$ -Ion entstehen

→ Konzentration beider Ionen gleich groß  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OAc}^-]$

$$K_s = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{HOAc}]}$$

Wegen der kleinen Säurekonstante bzw. des Gleichgewichts, das auf der linken Seite liegt:

$$[\text{HOAc}] \approx c_0(\text{HOAc})$$

$$\rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = [\text{HOAc}] \cdot K_s$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = c_0(\text{HOAc}) \cdot K_s$$

$c_0$ : Anfangskonzentration der Säure

$[\text{HOAc}]$ : Konzentration der Säure, die noch nach der Dissoziation vorhanden ist

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{c_0(\text{HOAc})K_s} = (c_0(\text{HOAc}) \cdot K_s)^{1/2}$$

**Schwache Säuren**

- $\text{p}K_s > 0$
- $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-]$
- $[\text{HA}] = [\text{HA}_0]$

## Säure-Base-Chemie



Logarithmieren (mit  $-\lg$ ):

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_s - \frac{1}{2} \lg c_0$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_s - \lg c_0)$$

$c_0$  entspricht  $c(\text{HA})$

**Definitionen aus Holleman, Wiberg:**

- Überaus starke Säuren:  $\text{pK}_s < -3,5$
- Sehr stark:  $-3,5 < \text{pK}_s < 0$
- Stark:  $\text{pK}_s \sim 0$
- Mittelstark:  $0 < \text{pK}_s < 3,5$
- Schwach:  $3,5 < \text{pK}_s < 10,5$
- Sehr schwach:  $10,5 < \text{pK}_s < 17,5$
- Überaus schwach:  $\text{pK}_s > 17,5$

Für schwache Basen gilt:

*analog:*

$$\text{pOH} = \frac{1}{2} (\text{pKB} - \lg c_0)$$

1. Logarithmusgesetz:

$$\log(a * b) = \log(a) + \log(b)$$

4. Logarithmusgesetz:

$$\log(\sqrt[y]{x}) = \frac{1}{y} \log(x)$$

$\text{pK}_B < 0$  starke Basen

$\text{pK}_B > 0$  schwache Basen

# Säure-Base-Chemie

## Dissoziationsgrad

Der **Dissoziationsgrad**  $\alpha$  bzw. Protolysegrad gibt das Verhältnis der durch Dissoziation gelösten Säure- bzw. Base-Teilchen zur Gesamtkonzentration der Säure-/Base-Teilchen der Lösung an.  $\alpha$  kann Werte von 0 bis 1 (100% Protolyse) annehmen.

→ Ausmaß einer protolytischen Reaktion, bzw. Anteil Säure, der in einer Reaktion mit  $\text{H}_2\text{O}$  zur korrespondierenden Base umgewandelt wurde

$$\alpha = \frac{\text{Konzentration der protolysierten HA-Moleküle}}{\text{Konzentration der HA-Molekülevor der Protolyse}}$$

$$\alpha = \frac{c_0 - [\text{HA}]}{c_0} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c_0} = \frac{[\text{A}^-]}{c_0} \quad \text{Für einwertige Säure: } [\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] \quad \text{umstellen: } [\text{H}_3\text{O}^+] = \alpha \cdot c_0$$

$$[\text{A}^-] = \alpha \cdot c_0$$

$$K_s = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{\alpha \cdot c_0 \cdot \alpha \cdot c_0}{c_0 - \alpha \cdot c_0} = \frac{\alpha^2 \cdot c_0^2}{c_0 - \alpha \cdot c_0} = c_0 \frac{\alpha^2}{1 - \alpha}$$

für schwache Säuren gilt  $\alpha \ll 1$ :  $K_s = c_0 \cdot \alpha^2 \rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{K_s}{c_0}}$

**Ostwaldsches  
Verdünnungsgesetz (für  
schwache Säuren)**

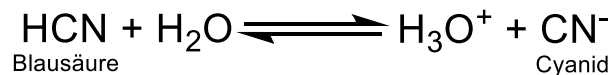
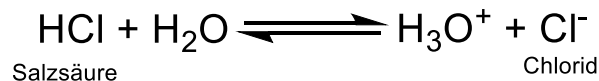
Protolysegrad einer schwachen Säure steigt mit abnehmender Konzentration der Säure!

# Säure-Base-Chemie

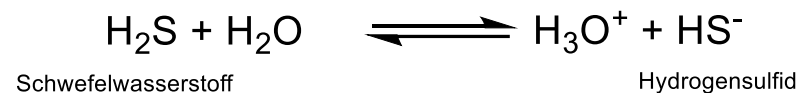
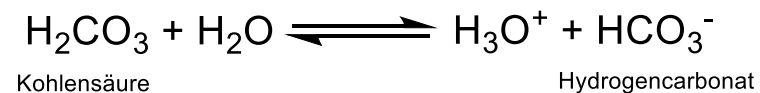
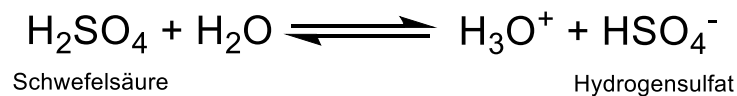


## Mehrprotonige Säuren

### Einprotonige Säuren



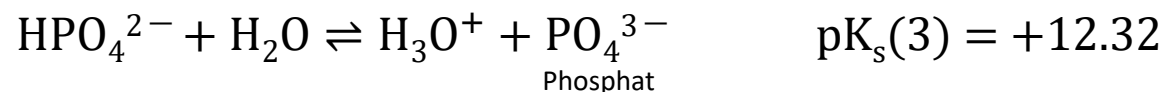
### Zweiprotonige Säuren



# Säure-Base-Chemie

## Dreiprotonige Säuren

z.B. Phosphorsäure  $\text{H}_3\text{PO}_4$



Für Protonen mehrprotoniger Säuren ist die Tendenz der Abgabe verschieden groß.

→ für die einzelnen Protolyseschritte mehrprotoniger Säuren gilt:

$$K_s(1) > K_s(2) > K_s(3) \quad \text{bzw.} \quad \text{pK}_s(1) < \text{pK}_s(2) < \text{pK}_s(3)$$

da  $\text{H}^+$  leichter aus einem neutralen Molekül abspaltbar ist als aus einem negativ geladenen Ion

Für Gesamtreaktion mehrprotoniger Säuren gilt:

$$K_s(\text{ges}) = K_s(1) \cdot K_s(2) \cdot K_s(3) \quad \text{bzw.} \quad \text{pK}_s(\text{ges}) = \text{pK}_s(1) + \text{pK}_s(2) + \text{pK}_s(3)$$

## Säure-Base-Chemie

pH-Wert einer mehrprotonigen Säure (z.B. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

Kombination starke/mittelstarke Säure

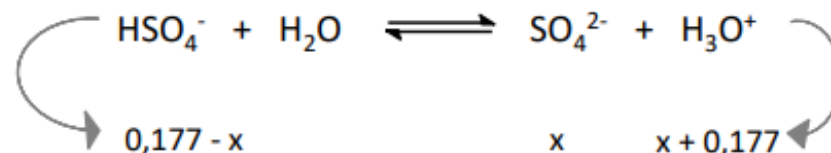
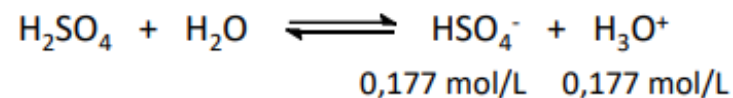
$$pK_{S1} = -3 \quad pK_{S2} = 2$$

Effekt der 2. Dissoziationsstufe auf pH der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Lösungen ist **von c<sub>0</sub> abhängig**

- **höhere Konz.** c<sub>0</sub> = 0,177 mol/L

1. Dissoziationsstufe **vollständig**

$$[H^+] = 0,177 \text{ mol/L} \Rightarrow \boxed{\text{pH} = 0,75}$$



2. Dissoziationsstufe wird durch 1. beeinflusst

$$K_{S2} = \frac{c(SO_4^{2-}) \times c(H_3O^+)}{c(HSO_4^-)} = \frac{x(x + 0,177)}{(0,177 - x)} \quad x = 0,009 \text{ mol/L}$$

$$c_{1+2}(H^+) = c_0 + x = 0,177 \text{ mol/L} + 0,009 \text{ mol/L} = 0,186 \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log c_{1+2}(H^+) = -\log(0,186 \text{ mol/L}) = \boxed{0,73}$$

Quelle: Prof. Ivanovic-Burmazovic

**H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> Ionen aus dem 2. Protolyse-Schritt beeinflussen den pH-Wert kaum, wenn H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in höherer Konzentration vorliegt !**

## Säure-Base-Chemie

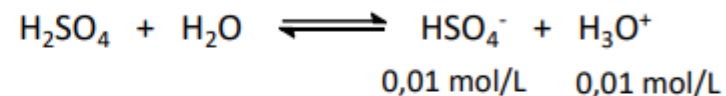
pH-Wert einer mehrprotonigen Säure (z.B. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

Kombination starke/mittelstarke Säure

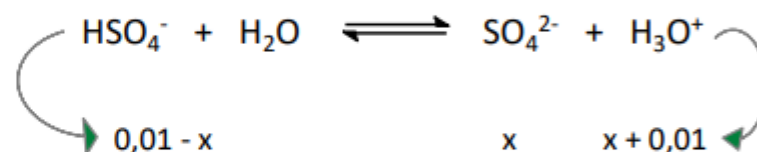
$$pK_{S1} = -3 \quad pK_{S2} = 2$$

Effekt der 2. Dissoziationsstufe auf pH der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Lösungen ist **von c<sub>0</sub> abhängig**

- **niedrigere Konz.**  $c_0 = 0,01 \text{ mol/L}$

1. Dissoziationsstufe **vollständig**

$$[\text{H}^+] = 0,01 \text{ mol/L} \Rightarrow \boxed{\text{pH} = 2}$$



2. Dissoziationsstufe wird durch 1. beeinflusst

$$K_{S2} = \frac{c(\text{SO}_4^{2-}) \times c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{HSO}_4^-)} = \frac{x(x + 0,01)}{(0,01 - x)} \quad x = 0,0041 \text{ mol/L}$$

$$c_{1+2}(\text{H}^+) = c_0 + x = 0,01 \text{ mol/L} + 0,0041 \text{ mol/L} = 0,0141 \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log c_{1+2}(\text{H}^+) = -\log(0,0141 \text{ mol/L}) = \boxed{1,85}$$

**H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> Ionen aus dem 2. Protolyse-Schritt beeinflussen den pH-Wert stärker, wenn H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in niedrigerer Konzentration vorliegt !!**

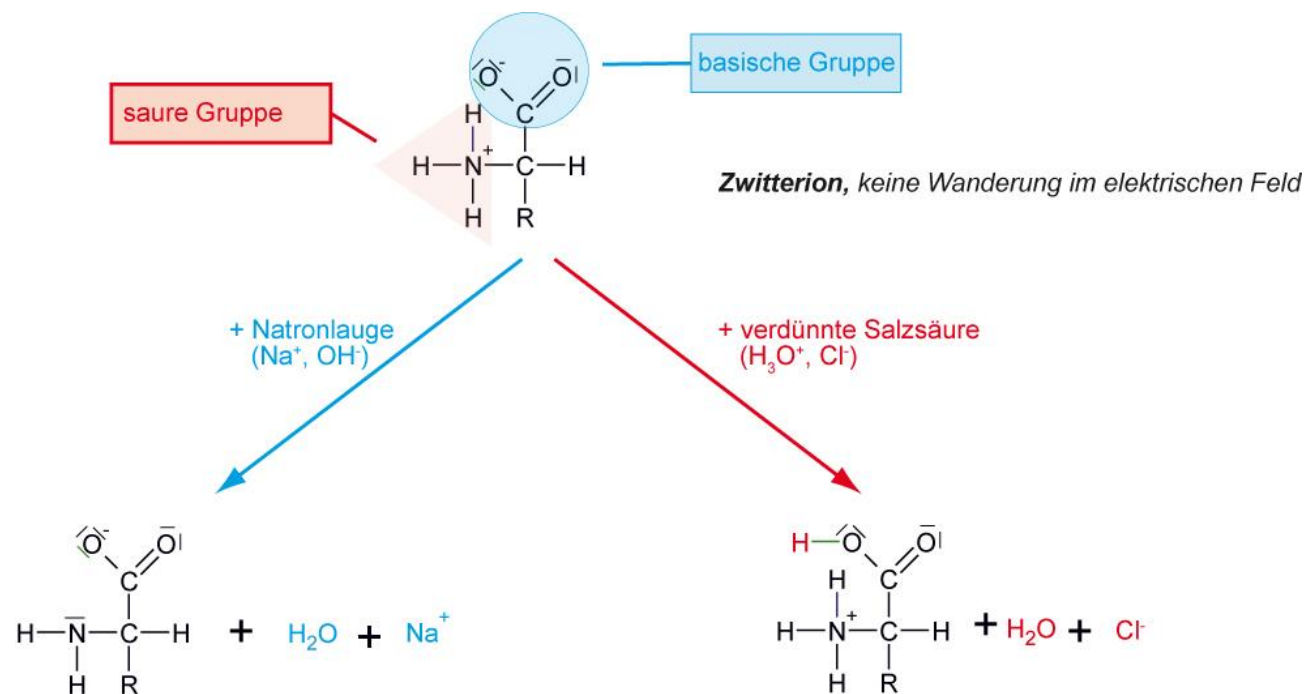
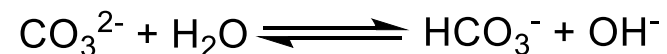
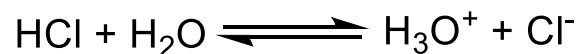
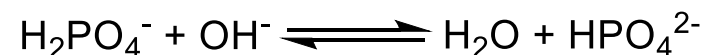
# Säure-Base-Chemie

## Ampholyte

Manche Verbindungen oder Ionen, sogenannte **Ampholyte**, können sowohl Protonen aufnehmen als auch abgeben, je nachdem, ob ein stärkerer Protonendonator oder Protonenakzeptor anwesend ist.

Einfache Beispiele:  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , Aminosäuren, ...

Beispiele für Ampholyte sind  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$





# Säure-Base-Chemie

## Nivellierender Effekt

In Wasser ist die stärkste Säure das Oxonium-Ion  $\text{H}_3\text{O}^+$ , die stärkste Base das Hydroxid-Ion  $\text{OH}^-$ .

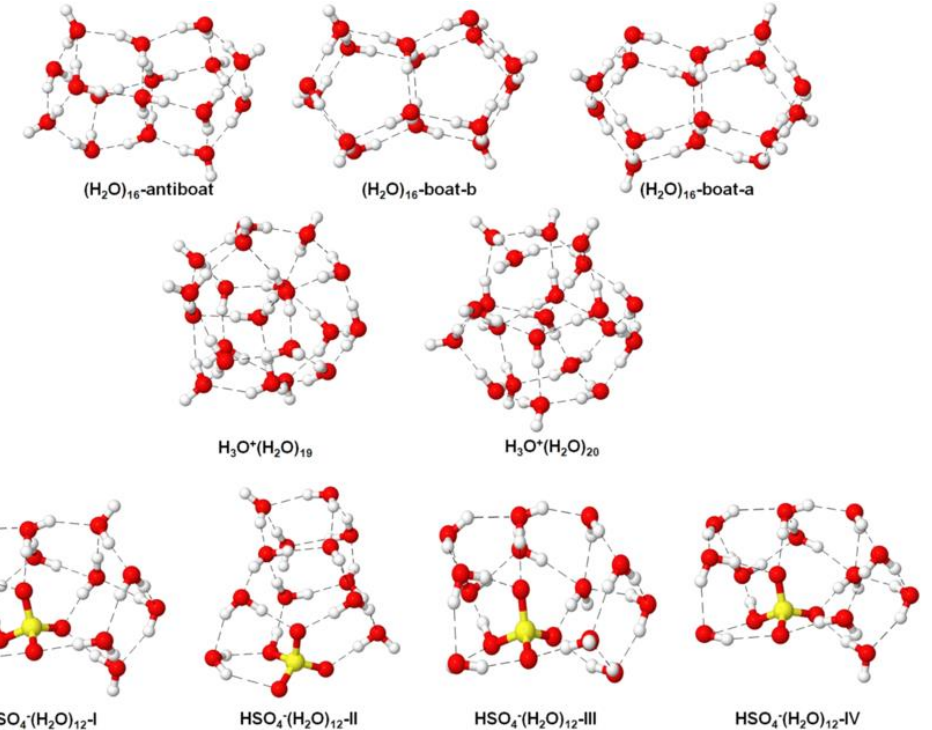
Dementsprechend sind alle sehr starken Säuren und Basen in Wasser gleich stark! Das Wasser übt daher einen **nivellierenden Effekt** aus.

Sinnvolle pH-Werte in Wasser sind nur von 0 bis 14.

→ Messung von sehr starken Säuren in sauren Lösemitteln (z.B. Essigsäure)

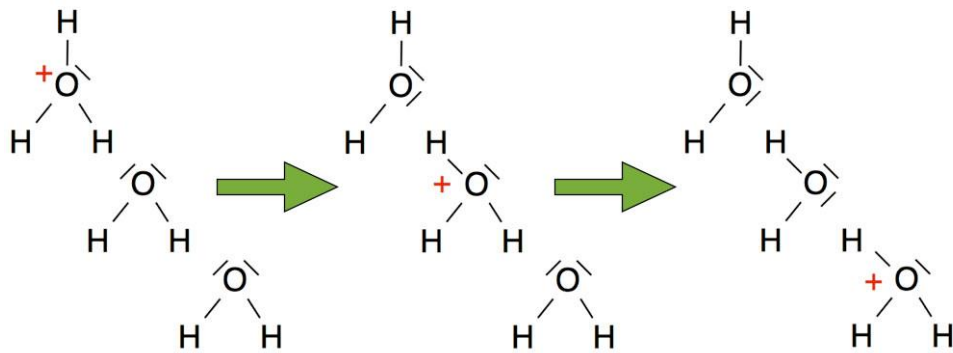
→ Messung von sehr starken Basen in basischen Lösemitteln (z.B. DMSO)

Optimized geometries for three isomers of  $(\text{H}_2\text{O})_{16}$  cluster, protonated water clusters of  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_{19}$  and  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_{20}$ , and four isomers of  $\text{HSO}_4^-(\text{H}_2\text{O})_{12}$  cluster.



# Säure-Base-Chemie

## Der Grotthus-Mechanismus



Beweglichkeit von Protonen in Wasser

Protonen verweilen mit einer typischen Halbwertszeit von 1 - 4 ps (1 ps =  $10^{-12}$  s) an einem Ende einer Wasserstoffbrücke.

Geschwindigkeitskonstanten von Protonenübergangsreaktionen in wässriger Lösung bei 25°C.

Reaktion	$K_{(\text{hin})}$ [L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	$K_{(\text{rück})}$ [L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]
$[H_3O^+] + [OH^-] \rightleftharpoons [H_2O] + [H_2O]$	$1,4 \cdot 10^{11}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$
$[NH_4^+] + [OH^-] \rightleftharpoons [H_2O] + [NH_3]$	$3,4 \cdot 10^{10}$	$6 \cdot 10^5$
$[H_3O^+] + [SO_4^{2-}] \rightleftharpoons [H_2O] + [HSO_4^-]$	$1,0 \cdot 10^{11}$	$7 \cdot 10^7$

Säure/Base Reaktionen verlaufen sehr schnell!!

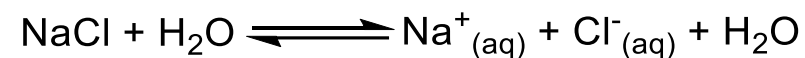
# Säure-Base-Chemie

## Protolysereaktionen beim Lösen von Salzen

### 1. Salze aus einer starken Säure mit einer starken Base

z.B. NaCl, NaClO<sub>4</sub>

- keine Aciditätsänderungen, weil die Kationen überaus schwache Säuren und die entstehenden Anionen überaus schwache Basen darstellen

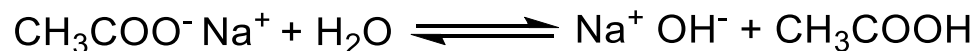


pH = 7    neutral

### 2. Salze aus einer schwachen Säure mit einer starken Base

z.B. CH<sub>3</sub>COONa, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>S

- werden durch die korrespondierende Base der Säure beeinflusst und reagieren in wässriger Lösung alkalisch



$$pK_S + pK_B = 14$$

$$p\text{OH} = \frac{1}{2}(pK_B - \lg c_0)$$

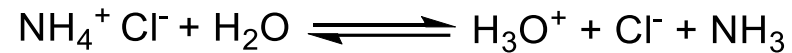
$$p\text{H} = 14 - p\text{OH}$$



### 3. Salze aus einer schwachen Base mit einer starken Säure

z.B.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$

- werden durch die korrespondierende Säure der Base beeinflusst und reagieren in wässriger Lösung sauer

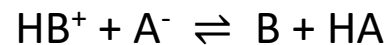


$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_s - \lg c_0)$$

### 4. Salze aus einer schwachen Säure mit einer schwachen Base

z.B.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_4\text{CN}$

- pH-Wert ist variabel und unabhängig von der Konzentration des Salzes



$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_s(\text{BH}^+) + \text{pK}_s(\text{HA}))$$



**Ampholyte**

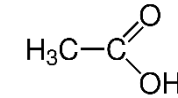
## Säure-Base-Chemie



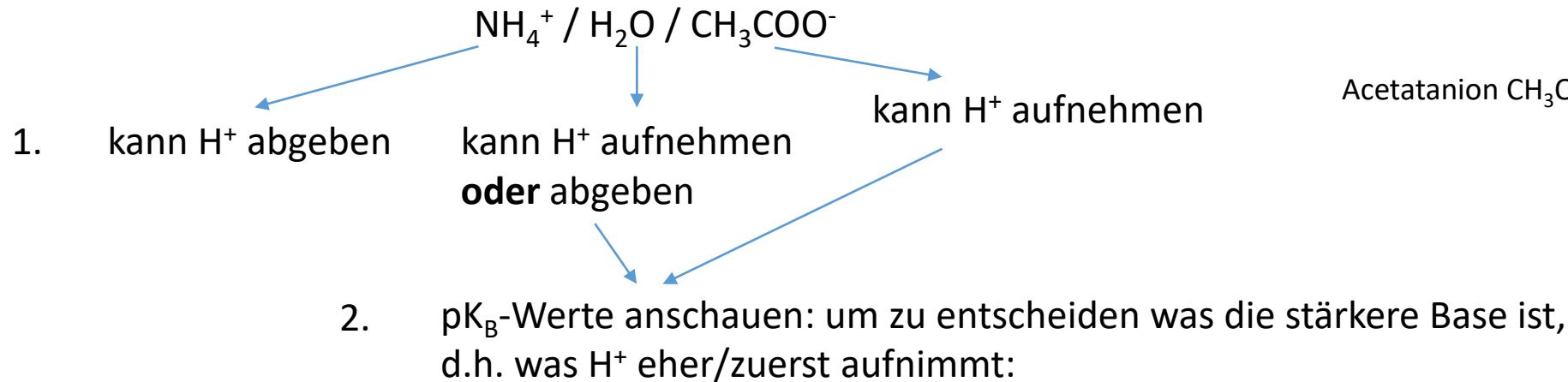
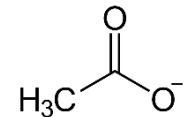
## Ampholyte (Salze aus einer schwachen Säure und bzw. mit einer schwachen Base)

z.B.: Ammoniumacetat  $\text{NH}_4^+ \text{OAc}^-$  in  $\text{H}_2\text{O}$  lösen  $\text{CH}_3\text{COO}^- = \text{OAc}^-$

Essigsäure  $\text{CH}_3\text{COOH}$  abgekürzt HOAc

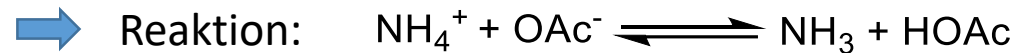
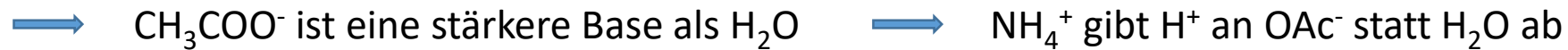
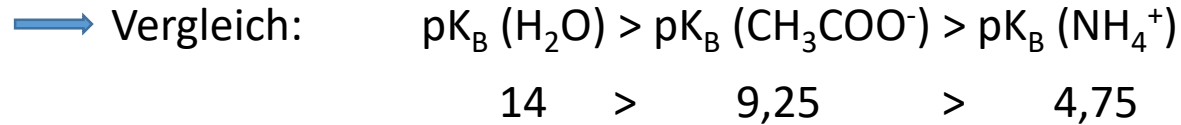


Acetatanion  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  abgekürzt  $\text{OAc}^-$



$\text{NH}_4^+$	/	$\text{H}_2\text{O}$	/	$\text{CH}_3\text{COO}^-$
$\text{pK}_\text{s} = 9,25$		$\text{pK}_\text{s} = 0$		$\text{pK}_\text{s} = 4,75$
$\text{pK}_\text{B} = 14 - 9,25 = 4,75$		$\text{pK}_\text{B} = 14$		$\text{pK}_\text{B} = 14 - 4,75 = 9,25$

## Säure-Base-Chemie



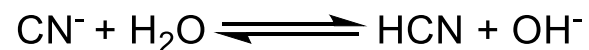
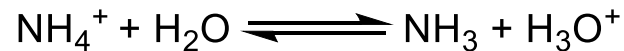
Ammoniumacetat  $\text{NH}_4\text{OAc}$  ist ein Ampholyt, da es  $\text{H}^+$  auf- und abgeben kann.

pH-Wert-Berechnung: Gleichung für Ampholyte verwenden:

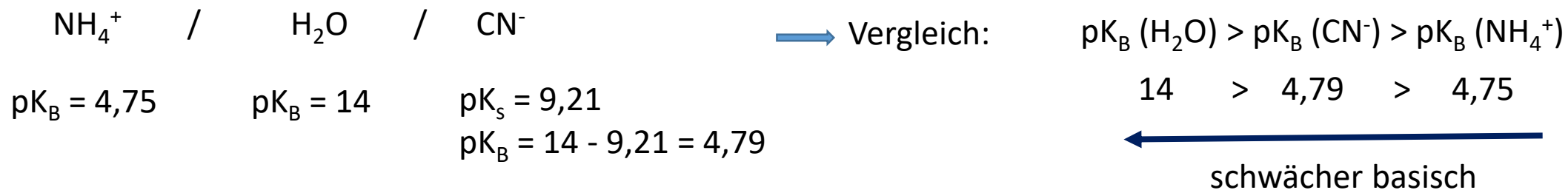
$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_s(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) + \text{p}K_s(\text{HOAc}/\text{OAc}^-)) = \frac{1}{2}(9,25 + 4,75) = 7$$

z.B.: Ammoniumcyanid  $\text{NH}_4^+ \text{CN}^-$  in  $\text{H}_2\text{O}$  lösen

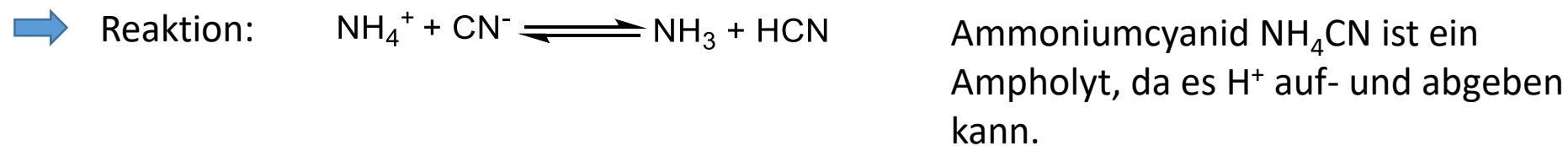
was läuft in  $\text{H}_2\text{O}$  ab?



## Säure-Base-Chemie



→ Cyanid ist eine stärkere Base als  $\text{H}_2\text{O}$



pH-Wert-Berechnung: Gleichung für Ampholyte verwenden:

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_s(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) + \text{pK}_s(\text{HCN}/\text{CN}^-)) = \frac{1}{2}(9,25 + 9,21) = 9,23$$