

A solid green vertical bar on the left side of the page, partially overlapping the title text.

# Säuren und Basen

**Gergely Rozsa • Stefan Lebernegg**

## Was Du bereits wissen solltest...

Ob Seife oder Reinigungsmittel, ob Essig für den Salat oder der Zitronensaft für den Tee. Mit Säuren und Basen kommen wir ständig in Berührung, sie sind aus unserem Leben nicht mehr wegzudenken. Um ihre Chemie besser verstehen zu können, sind Vorkenntnisse zu folgenden Themenbereichen hilfreich:

- Atombau – Periodensystem der Elemente (PSE) – Metalle vs. Nichtmetalle
- Stöchiometrie – Begriff des Mol – Konzentration (Molarität)
- Ionen – Elektronegativität – Tendenzen im PSE

Darüber hinaus sind auch mathematische Fertigkeiten von Vorteil, insbesondere Logarithmen und ihre Gesetze werden bei der quantitativen Erfassung von Säure-Base-Reaktionen dringend benötigt.

## Was machen wir? Wie gehen wir vor?

Wir tauchen in die Welt der Säuren und Basen ein, indem wir zunächst auch aus historischer Sicht verschiedene Modellvorstellungen und theoretische Ansätze zur Erklärung von sauren und basischen Eigenschaften von chemischen Verbindungen beleuchten. Im Anschluss widmen wir uns der erfolgreichsten Theorie, der Brønsted-Säure-Base-Theorie. Mit ihrer Hilfe werden wir über das Massenwirkungsgesetz (MWG) den für wässrige Lösungen charakteristischen pH-Wert und das Maß für die Säurestärke, den  $pK_S$ -Wert, ableiten. Mit diesem Handwerkzeug können wir schließlich pH-Werte von wässrigen Lösungen

- einer starken Säure
- einer schwachen Säure
- einer starken Base
- einer schwachen Base
- eines Ampholyts oder
- eines Puffergemisches

berechnen. Als graphische Darstellung von Säure-Base-Reaktionen lernen wir Titrationskurven kennen, aus denen diverse Informationen über die titrierte Lösung herausgelesen werden kann. Auch Säure-Base-Indikatoren als Hilfsmittel der quantitativen Analyse werden besprochen.

Eine **Tüftelecke** mit Aufgaben zum Knobeln sowie Angaben zur weiterführenden Literatur finden sich am Schluss dieses Skripts.

## Theoretische Ansätze zu Säuren und Basen

Unter Säuren und Basen verstehen wir zunächst chemische Verbindungen, die vor allem in wässrigen Lösungen eben entweder als Säure oder als Base reagieren. Was das heißt, sauer oder basisch zu sein, dazu gibt es drei bekannte theoretische Ansätze.

### Theorie nach Arrhenius

Nach der Theorie von S. A. ARRHENIUS (1859–1927) fungiert eine chemische Verbindung genau dann als Säure HA, wenn sie in der Lage ist ein Proton  $H^+$  abzugeben. Allgemein formuliert:



Dabei wird mit A der Säurerest und mit  $A^-$  das entsprechende Säureanion bezeichnet. Im Gegensatz hierzu sind Basen Hydroxide, meist an Metalle M gebunden, die in Wasser dissoziieren. Am Beispiel eines Alkalimetalls kann dies wie folgt ausgedrückt werden:



Kombiniert man nun die beiden Gleichungen 1 und 2 als Reaktion einer Säure mit einer Base, so wird aus dem Proton  $H^+$  und dem Hydroxid-Ion  $OH^-$  zunächst Wasser  $H_2O$  erhalten:



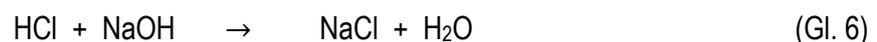
Säureanion und Metall-Kation der Base addieren sich ohne Veränderung zu einer neuen Verbindung, die wir allgemein **Salz** nennen.



Generell kann man für die Reaktion einer Säure mit einer Base schreiben:



Man spricht an dieser Stelle von einer **Neutralisation**. Am Beispiel der Reaktion von Salzsäure, der wässrigen Lösung von Chlorwasserstoff HCl, mit Natriumhydroxid NaOH, das erst in wässriger Lösung als Natronlauge betitelt werden darf, kann die Gleichung folgendermaßen ausgedrückt werden:



Das Produkt ist als Kochsalz bekannt, das wir besonders aus der Zubereitung von Speisen kennen. Aber ist die Definition einer Säure und Base wirklich so trivial?

## Theorie nach Brønsted (Brønsted)

Zu Beginn des 20. Jahrhunderts weitete J. N. BRØNSTED (1879–1947) die Vorstellung von Säuren und Basen aus, indem er die Säure als reinen **Protonendonor** und die Base als **Protonenakzeptor** festlegte. Damit gewinnt auch das Lösemittel Wasser bei Säure-Base-Reaktionen eine besondere Bedeutung, denn es kann das von einer Säure abgespaltene Proton aufnehmen und so entsteht das sogenannte **Oxonium-Ion**  $\text{H}_3\text{O}^+$ :



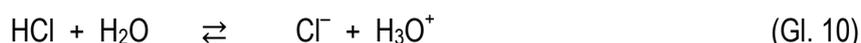
Diese Reaktion ist bei weitem keine Einbahnstraße, sodass das  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ion ein Proton auf das Säureanion  $\text{A}^-$  „zurück“ übertragen kann. Damit entsteht eine Art Rückreaktion, bei der die Säure HA zurückgebildet wird:



Die beiden Gleichungen, Gl. 7 für die **Hinreaktion** und Gl. 8 für die **Rückreaktion**, können vereinfacht werden, indem man zwischen Edukte und Produkte ein **Gleichgewichtspfeil**  $\rightleftharpoons$  einfügt:



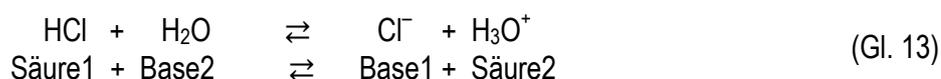
Säure-Base-Reaktionen gehören folglich zu **chemischen Gleichgewichten**. Dabei kommt die Reaktion keineswegs zum Erliegen. Vielmehr reagieren die Edukte mit einer bestimmten Reaktionsgeschwindigkeit  $k_1$  zu Produkten und diese führen mit einer zweiten Reaktionsgeschwindigkeit  $k_2$  wieder zurück zu den Edukten. Je nachdem, wie schnell Hin- und Rückreaktion ablaufen, liegen mehr Produkte oder mehr Edukte vor. Man sagt, das Gleichgewicht ist entweder auf die Seite der Produkte oder auf die Seite der Edukte verschoben. Eine genaue, quantitative Aussage hierüber kann über das Massenwirkungsgesetz getroffen werden, das im nächsten Kapitel besprochen wird. Konkret für die Reaktion von Chlorwasserstoff HCl mit Wasser heißt die Erkenntnis von Brønsted:



Aufgetrennt nach Protonenabgabe und Protonenaufnahme können nun folgende Reaktionsgleichungen formuliert werden:



Aus der Säure HCl ergibt sich nach Abgabe eines Protons das Säureanion  $\text{Cl}^-$ , das selbst wieder unter Aufnahme eines Protons zur Säure zurück reagieren kann. Folglich ist das Säureanion  $\text{Cl}^-$  nach Brønsted eine Base. Analog kann in Gl. 12 Wasser  $\text{H}_2\text{O}$  als Base und das Oxonium-Ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  als Säure identifiziert werden. Zusammengefasst reagiert Säure1 HCl mit Base2  $\text{H}_2\text{O}$  zu Base1  $\text{Cl}^-$  und Säure2  $\text{H}_3\text{O}^+$ :

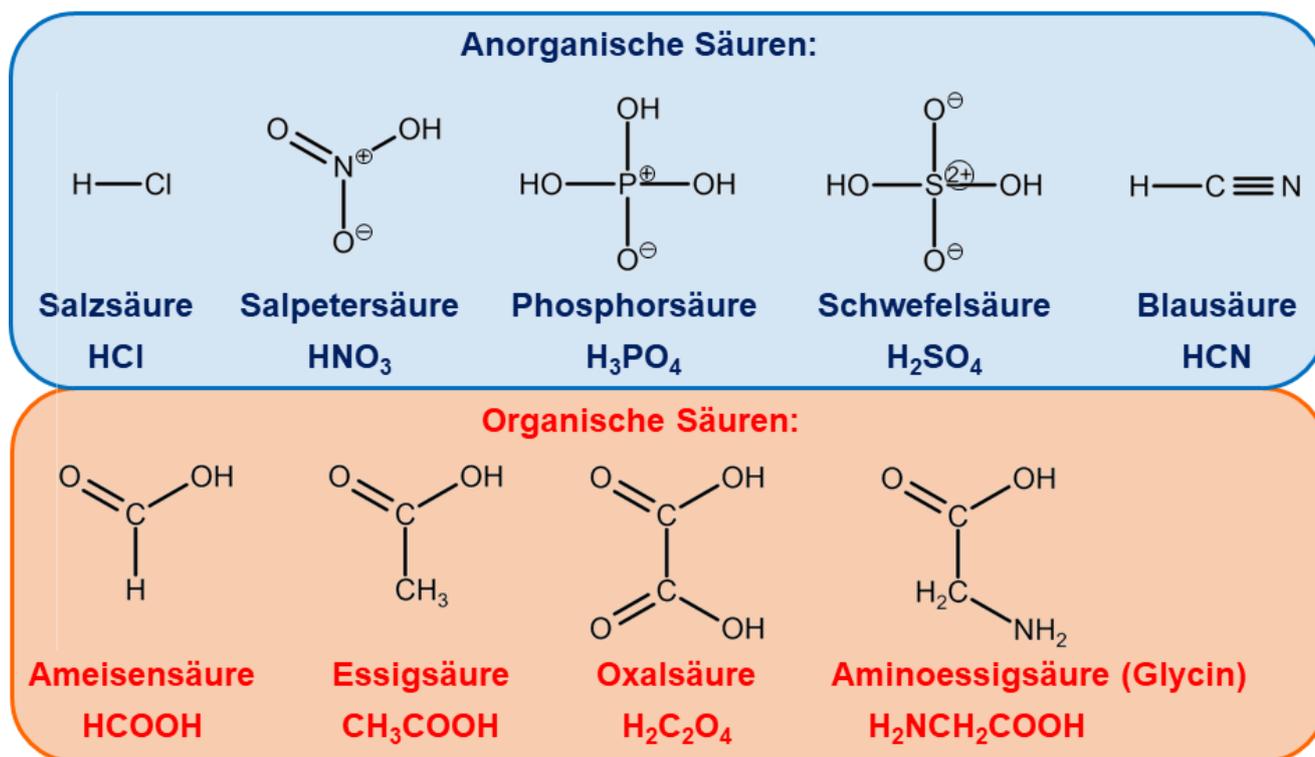


Säure und das entsprechende Säureanion  $\text{HCl}/\text{Cl}^-$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$  stellen ein **konjugiertes** (manchmal auch korrespondierend genannt) **Säure-Base-Paar** dar. Nach der Theorie von Brønsted also wechselwirken Säure-Base-Paare miteinander,

indem ein Proton oder mehrere Protonen übertragen werden, man spricht von **Protolyse**. Hierzu sind auch Wassermoleküle untereinander in der Lage, sodass:



Diese spezielle Form des Säure-Base-Gleichgewichtes unter Wassermolekülen nennt man Autoprotolyse. Wasser besitzt demzufolge die Eigenschaft einer Brønsted-Säure und zugleich die einer Brønsted-Base. Wasser ist daher ein **Ampholyt**. Es reagiert **pH-amphoter**. Neben Wasser ist auch Ammoniak  $\text{NH}_3$  ein Beispiel hierfür, aber auch teilweise deprotonierte Säureanionen wie Hydrogensulfat  $\text{HSO}_4^-$ , Hydrogenphosphat  $\text{HPO}_4^{2-}$ , Dihydrogenphosphat  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  oder Hydrogencarbonat  $\text{HCO}_3^-$ . Sie sind Anionen sogenannter Sauerstoffsäuren von Schwefel, Phosphor und Kohlenstoff. Die Strukturformeln solcher Sauerstoffsäuren und weiterer Vertreter anorganischer und organischer Säuren sind *Abbildung 1* zu entnehmen.

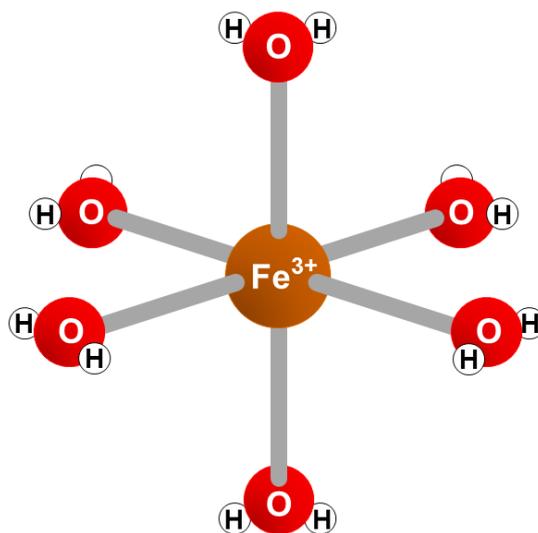


*Abbildung 1:* Strukturformeln einiger Vertreter von anorganischen und organischen Säuren. Beachte, dass die Formel der Kohlensäure mit  $\text{H}_2\text{CO}_3$  nur eine hypothetische ist. Sie kann aus Hydrogencarbonat  $\text{HCO}_3^-$  und Carbonat  $\text{CO}_3^{2-}$  abgeleitet werden.  $\text{H}_2\text{CO}_3$  zersetzt sich unter Standardbedingungen zu  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$ .

Und dennoch muss auch an dieser Stelle die Frage gestellt werden, ob das Konzept von Brønsted ausreicht, um saure und basische Reaktionen in Wasser vollständig zu erklären, denn auch die wässrige Lösung des Salzes Eisen(III)-chlorid  $\text{FeCl}_3$  erweist sich als sauer. Dabei besitzen weder das  $\text{Fe}^{3+}$ -Kation noch die Chlorid-Ionen Protonen, die sich abspalten könnten. Oder doch?

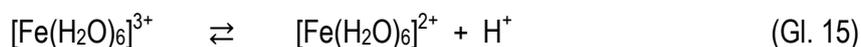
## Theorie nach Lewis

Der Physikochemiker G. N. LEWIS (1875–1946) ergänzte die vorangegangenen Modelle, indem er statt des Austauschs von Protonen das Augenmerk auf die Elektronen und besonders auf die freien Elektronenpaare legte. Die Verschiebung von Elektronen bedingt die Ausbildung einer chemischen Bindung. So gilt ein **Elektronenpaarakzeptor als Lewis-Säure** und ein **Elektronenpaardonor als Lewis-Base**. Infolgedessen sind Wassermoleküle einer Eisen(III)-chloridlösung in der Lage mit den freien Elektronenpaaren an den Sauerstoffatomen als Base zu fungieren, während das dreifach positiv geladene Eisen-Kation die Rolle der Säure übernimmt. Das Ergebnis dieses Säure-Base-Addukts ist eine **Komplexverbindung**, bei der sechs Wassermoleküle als sogenannte **Aqua-Liganden** das  $\text{Fe}^{3+}$ -Ion als **Zentralatom** koordinieren, sprich an dieses binden. *Abbildung 2* zeigt eine entsprechende Struktur von  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , des Hexaaquaeisen(3+)-Kations.



*Abbildung 2:* Qualitativ gezeichnete Struktur von  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , dem Hexaaquaeisen(3+)-Kation.

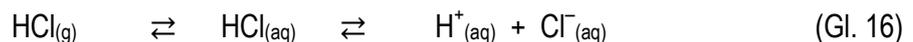
Da das dreifach positiv geladene Eisen-Kation an den freien Elektronenpaaren der Wassermoleküle zieht und die Aqua-Liganden Elektronen zum Zentralatom hin verschieben, erleichtert sich die Abspaltung eines der vielen Protonen an den  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen:



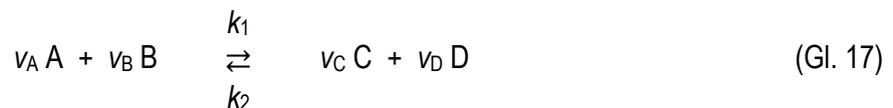
Diese Tatsache erklärt schließlich die saure Wirkung der wässrigen Lösung von Eisen(III)-chlorid, obwohl  $\text{FeCl}_3$  selbst keine Protonen abgeben kann. Hierdurch wird auch klar, dass Lewis-Acidität durch die Verschiebung von negativer Ladungsdichte wieder zur Protolyse führt und dadurch unmittelbar mit Brønsted-Acidität zusammenhängt. An dieser Stelle wird zur weiteren Vertiefung der Thematik auf das Skript [Koordinationschemie – Einführung](#) verwiesen und wir widmen uns der quantitativen oder besser der mathematischen Beschreibung von chemischen Gleichgewichten, dem Massenwirkungsgesetz, um Säure-Base-Reaktionen genauer charakterisieren zu können.

## Massenwirkungsgesetz (MWG)

Als Salzsäure bezeichnen wir die wässrige Lösung von Chlorwasserstoffgas. Das so gelöste HCl kann schließlich mit Wassermolekülen in Wechselwirkung treten und gemäß Brønsted Protonen übertragen. Diese Zerlegung der nun als Salzsäure bekannten Verbindung HCl heißt auch **Dissoziation**. Es können folglich zwei Gleichgewichtsreaktionen formuliert werden, die die Lösung und die Protolyse ausdrücken:



Das erste ist ein sogenanntes **heterogenes Gleichgewicht**, da sich die Verbindungen auf beiden Seiten in unterschiedlichen Phasen befinden, nämlich Gas- und Lösungsphase. Das zweite wird entsprechend **homogenes Gleichgewicht** genannt. Dieses ist absolute Voraussetzung für die mathematische Beschreibung von Gleichgewichten, das **Massenwirkungsgesetz (MWG)**. Wie im vorangegangenen Kapitel bereits angeschnitten, besitzt die Hinreaktion eine Geschwindigkeitskonstante  $k_1$ , während die Rückreaktion Produkte mit einer Geschwindigkeitskonstante von  $k_2$  zu den Edukten zurückführt. Der Quotient aus  $k_1$  und  $k_2$  ergibt die Gleichgewichtskonstante  $K$ , die letztendlich Auskunft darüber gibt, ob die Lage des Gleichgewichts mehr in Richtung der Produkte oder in Richtung der Edukte verschoben ist. Bei der Reaktion



gilt für die Gleichgewichtskonstante  $K$ :

$$K = \frac{k_1}{k_2} \quad (\text{Gl. 18})$$

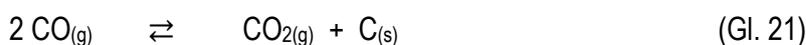
Dabei stellen  $v_A$ ,  $v_B$ ,  $v_C$  und  $v_D$  die stöchiometrischen Koeffizienten der Edukte A und B sowie der Produkte C und D dar. Der Verbrauch der Edukte und die Bildung der Produkte hängt neben den Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  und  $k_2$  bei Lösungen auch von den Konzentrationen der Edukte und Produkte, bei Gasphasenreaktionen statt Konzentrationen zusätzlich von den jeweiligen Partialdrücken  $p_A$ ,  $p_B$ ,  $p_C$  und  $p_D$  der Reaktionskomponenten ab. Da die Gleichgewichtskonstante  $K$  dimensionslos ist, folglich keine Einheit besitzt, wird im Falle von Konzentrationen von einem Vielfachen der Standardkonzentration  $1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$  ausgegangen. Dies wird in der Notation statt der gewohnten Schreibweise von  $c(A)$  oder  $c_A$  für das Edukt A durch die Verwendung von eckigen Klammern gekennzeichnet, sodass bei  $[A]$  für jedermann klar ist, dass hier lediglich zahlenmäßig die Konzentration von A gemeint ist, die Einheit  $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$  allerdings weggelassen wird. Bei Gleichgewichten in der Gasphase werden die Partialdrücke jeweils durch den Gesamtdruck  $p$  dividiert, die sogenannte Molbruchteile  $x$  ergeben. Für den Umsatz an Edukten und Produkten in der Hin- und Rückreaktion sowie für die Gleichgewichtskonstante  $K$  ergibt sich schließlich in Abhängigkeit von Konzentrationen:

$$K_c = \frac{[C]^{v_C} \cdot [D]^{v_D}}{[A]^{v_A} \cdot [B]^{v_B}} \quad (\text{Gl. 19})$$

Allgemein kann man das Massenwirkungsgesetz für Konzentrationen einer beliebigen Reaktionskomponente  $i$  auch wie folgt schreiben:

$$K_c = \prod_i [i]^{v_i} \quad \text{mit} \quad \begin{cases} v_i < 0 & \text{falls Edukt} \\ v_i > 0 & \text{falls Produkt} \end{cases} \quad (\text{Gl. 20})$$

Wenn  $K$  von Konzentrationen abhängt, wird das Symbol mit dem zugehörigen Index  $c$  versehen und als  $K_c$  geschrieben, während bei Betrachtung von Partialdrücken  $K_p$  als Gleichgewichtskonstante verwendet wird. Es ist zu beachten, dass eine Schreibweise mit eckigen Klammern auch bei Komplexverbindungen üblich ist, sodass eine Verwechslung auf jeden Fall vermieden werden sollte. Ist eine Gleichgewichtsreaktion heterogen, weil eine Reaktionskomponente sich in der Phase unterscheidet, liegt zwar ein heterogenes Gleichgewicht vor, das MWG kann jedoch auf homogene **Teilgleichgewichte** bezogen werden. Konkret für das Boudouard-Gleichgewicht:



lautet die Gleichgewichtskonstante  $K_p$ :

$$K_p = \frac{\left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{p}\right)}{\left(\frac{p_{\text{CO}}}{p}\right)^2} \quad (\text{Gl. 22})$$

Ein weiteres Beispiel ist die Umsetzung von Kalk  $\text{CaCO}_3$  zu Branntkalk  $\text{CaO}$  und Kohlenstoffdioxid  $\text{CO}_2$ :



Die Gleichgewichtskonstante  $K_p$  hängt nur noch vom Partialdruck von  $\text{CO}_2$  ab:

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p} \quad (\text{Gl. 24})$$

$K$  gibt also an, auf welche Seite die Lage des Gleichgewichts verschoben ist. Diese kann aber durch Parameter wie Temperatur  $T$  und Druck  $p$  verändert werden. Bei endothermen Hinreaktionen beispielsweise kann die Bildung von Produkten durch Erhöhung von  $T$  begünstigt werden, sodass das Gleichgewicht sich auf die Seite der Produkte verlagert. Umgekehrt kann ein verminderter Druck für die Rückreaktion zu den Edukten vorteilhaft sein. Variiert man folglich  $p$  oder  $T$  oder gar beide gleichzeitig, kann die die Lage des Gleichgewichts nach dem **Prinzip vom kleinsten Zwang von Le Chatelier** gesteuert werden. Dies wird insbesondere in der Ammoniaksynthese nach dem **Haber-Bosch-Verfahren**



sowie bei der Synthese von Schwefeltrioxid  $\text{SO}_3$  zur Herstellung von Schwefelsäure:



mit Hilfe geeigneter **Katalysatoren** ausgenutzt. Während bei letzterem nur Divanadiumpentoxid  $\text{V}_2\text{O}_5$  eingesetzt wird, braucht die Ammoniakgewinnung zusätzlich Temperaturen von 400–500 °C und einen Druck von 250–350 bar ab. Dabei ist zu berücksichtigen, dass bei Katalyse grundsätzlich nicht die Lage des Gleichgewichts verschoben, sondern vielmehr die Aktivierungsenergie des Gleichgewichts gesenkt und so die Bildung des gewünschten Produkts erleichtert wird.

## pH-Wert

Kehren wir nun zu den Säure-Base-Gleichgewichten zurück, so können wir feststellen, dass so gut wie in allen drei theoretischen Ansätzen der Fokus auf  $H^+$ -Ionen liegt, die stets von einer Säure abgegeben werden. Betrachten wir wässrige Lösungen, sind es Oxonium-Ionen  $H_3O^+$ , deren Konzentration sich in Gegenwart einer Säure erhöht.



Daher wird über die Konzentration des Oxonium-Ions der sogenannte **pH-Wert** definiert. Dabei ist der pH-Wert der negative dekadische Logarithmus der  $H_3O^+$ -Konzentration:

$$pH = -\log_{10}[H_3O^+] = -\lg[H_3O^+] \quad (\text{Gl. 28})$$

Mit dem mathematischen Handwerkzeug des MWG kann nun weiter als Maß für die Bereitschaft einer Säure ein  $H^+$  abzuspalten die **Säurestärke  $K_S$**  (engl.:  $K_A$ ) formuliert werden. Hierzu wird die Gleichung zunächst allgemein für die in Gl. 24 aufgestellte Gleichgewichtsreaktion notiert:

$$K = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA][H_2O]} \quad (\text{Gl. 29})$$

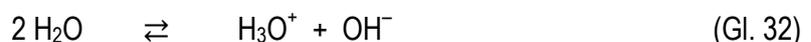
Da Wasser als Lösemittel im Überschuss vorliegt, kann seine Konzentration mit der Gleichgewichtskonstanten  $K$  multipliziert werden, sodass für die Säurestärke oder die **Dissoziationskonstante  $K_S$**  schließlich gilt:

$$K_S = K \cdot [H_2O] = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \quad (\text{Gl. 30})$$

Und weil der Zahlenwert des  $K_S$ -Wertes sich in der Regel über einen Bereich mehrerer Zehnerpotenzen erstrecken kann, wurde analog zum pH-Wert der **p $K_S$ -Wert** eingeführt:

$$pK_S = -\lg K_S \quad (\text{Gl. 31})$$

Was aber, wenn statt einer Säure eine Base vorliegt? Wie für Säuren der pH-Wert maßgebend ist, kann über die Autoprotolyse des Wassers der **pOH-Wert für Basen** abgeleitet werden.



Nach dem MWG heißt es:

$$K = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]^2} \quad (\text{Gl. 33})$$

Multipliziert man wieder das Quadrat der  $H_2O$ -Konzentration mit der Gleichgewichtskonstanten, so erhält man das **Ionenprodukt des Wassers  $K_W$** :

$$K_W = K \cdot [H_2O]^2 = [H_3O^+] \cdot [OH^-] \quad (\text{Gl. 34})$$

Dieses hat bei 25 °C den Wert  $10^{-14}$ , sodass die Gleichung nun zu

$$10^{-14} = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] \quad (\text{Gl. 35})$$

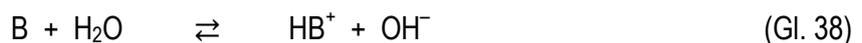
vereinfacht werden kann. Logarithmieren mit dem negativen dekadischen Logarithmus ergibt:

$$14 = \text{pH} + \text{pOH} \quad (\text{Gl. 36})$$

Der pOH-Wert ist schließlich wie der pH-Wert der negative dekadische Logarithmus der  $\text{OH}^-$ -Konzentration, folglich:

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] \quad (\text{Gl. 37})$$

Damit wiederum kann für eine Reaktion einer Base B mit Wasser



Die Basenstärke  $K_B$  betrachtet werden, die ähnlich zur Säurestärke über das MWG bestimmt wird:

$$K_B = K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{HB}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]} \quad (\text{Gl. 39})$$

Logarithmieren ergibt entsprechend zu  $\text{p}K_S$  für die Base den  $\text{p}K_B$ -Wert. Wie sieht es also mit der Berechnung von pH-Werten wässriger Lösungen aus? Wie ist er zu verstehen? Gemäß der Autoprotolyse des Wassers und seinem Ionenprodukt von 14 gilt  $\text{H}_2\text{O}$  als **neutral** wenn die Konzentrationen von  $\text{H}_3\text{O}^+$  und  $\text{OH}^-$  gleich sind.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] \quad (\text{Gl. 40})$$

Das bedeutet auch, dass

$$K_W = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14} = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 \quad (\text{Gl. 41})$$

Auflösen nach der Konzentration des Oxonium-Ions:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \quad (\text{Gl. 42})$$

Mit Logarithmus schließlich:

$$\text{pH} = 7 \quad (\text{Gl. 43})$$

Eine wässrige Lösung oder Wasser selbst ist demzufolge als neutral anzusehen, wenn ihr bzw. sein pH-Wert bei 7 liegt. Steigt die  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Konzentration, so sinkt der Wert des zugehörigen negativen dekadischen Logarithmus und damit auch der pH-Wert. Das heißt im Umkehrschluss: je saurer eine wässrige Lösung, umso niedriger ihr pH-Wert. [Abbildung 3](#) visualisiert dies anhand der Farben eines Universalindikators, eines Farbstoffgemischs, das pH-abhängig seine Farbe ändert. Dieses zeigt sich im sauren Bereich zunächst tiefrot und wechselt bei steigendem pH-Wert von gelb über leicht grün am Neutralpunkt zu türkisfarben bis dunkelblau im Basischen. Da der negative dekadische Logarithmus des Ionenprodukts von Wasser bei 25 °C den Wert 14 besitzt, erstrecken sich auch die pH-Werte in der Regel über einen Bereich von 1 bis 14. Jenseits dieser Grenzen weichen Konzentrationen und pH-Werte mit immer größer werdenden Fehlern voneinander ab. Daher sind auch die nachfolgenden pH-Wert-Berechnungen vielmehr für (stark) verdünnte Lösungen mit Konzentrationen von weniger als  $1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$  zu anzuwenden.

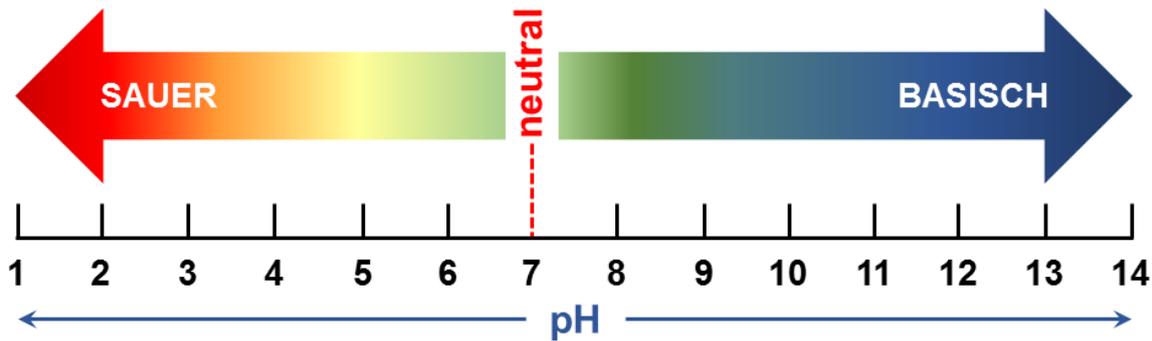
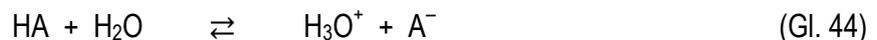


Abbildung 3: Überblick über die Farben des Universalindikators in verschiedenen pH-Bereichen.

Mit der Definition des pH-Wertes und der Säurestärke werden wir nun die pH-Werte verschiedener Lösungen über das Massenwirkungsgesetz ableiten und ermitteln. Wir beginnen mit der wässrigen Lösung einer starken Säure.

## Stark saure Lösungen

Bei wässrigen Lösungen von **verdünnten**, ( $[HA] < 1$ ) starken Säuren mit  $pK_s < 0$  kann davon ausgegangen werden, dass sie zu 100% protolysieren, demnach vollständig dissoziiert sind.



Damit entspricht die Konzentration des Oxonium-Ions  $[H_3O^+]$  der Ausgangskonzentration der Säure  $[HA]_0$  (oder  $c_0$ ).

$$[H_3O^+] = [HA]_0 \quad (\text{Gl. 45})$$

Durch Bilden des negativen dekadischen Logarithmus kann der pH-Wert der Lösung errechnet werden.

$$pH = -\lg[HA]_0 \quad (\text{Gl. 46})$$

Bei mehrprotonigen Säuren ist zu berücksichtigen, dass die Annahme einer starken Säure zunächst ausschließlich für die erste Protolysestufe, quasi für die Abgabe des ersten Protons  $H^+$  gültig ist. Für Schwefelsäure  $H_2SO_4$  beispielsweise:



In *Tabelle 1* sind die  $pK_s$ -Werte von Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure für verschiedene Protolysestufen (Dissoziationsgrade der Säuren) zusammengefasst.

Tabelle 1:  $pK_s$ -Werte von HCl,  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$  sowie  $HSO_4^-$ .

Gleichgewicht	$pK_{s1}$	Gleichgewicht	$pK_{s2}$
$HCl \rightleftharpoons H^+ + Cl^-$	$\sim -6$		
$HNO_3 \rightleftharpoons H^+ + NO_3^-$	$-1,3$		
$H_2SO_4 \rightleftharpoons H^+ + HSO_4^-$	$\sim -3$	$HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{2-}$	1,9

## Schwach saure Lösungen

Für den Fall, dass eine Säure kaum dissoziiert ( $pK_S > 0$ ) spielt die Konzentration  $[H_3O^+] = [A^-]$  keine besondere Rolle und die Konzentration der undissoziierten Säure HA im Gleichgewicht kann näherungsweise der Ausgangskonzentration  $[HA]_0$  (oder  $c_0$ ) gleichgesetzt werden. Daraus ergibt sich nach dem MWG:

$$K_S = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]_0} = \frac{[H_3O^+]^2}{[HA]_0} \quad (\text{Gl. 48})$$

Umformung und Auflösen nach der  $H_3O^+$ -Konzentration liefert:

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_S \cdot [HA]_0} = (K_S \cdot [HA]_0)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Gl. 49})$$

Nach Logarithmieren erhält man:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (pK_S - \lg[HA]_0) \quad (\text{Gl. 50})$$

Zu den schwächeren Säuren zählen zum Beispiel die Ameisensäure HCOOH, Essigsäure H<sub>3</sub>CCOOH (HOAc), Oxalsäure H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und Blausäure HCN, aber auch die Phosphorsäure H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Ihre  $pK_S$ -Werte sind aus [Tabelle 2](#) zu entnehmen.

Tabelle 2:  $pK_S$ -Werte von Ameisensäure, Essigsäure (HOAc), Oxalsäure, Blausäure und Phosphorsäure.

Gleichgewicht	$pK_{S1}$	Gleichgewicht	$pK_{S2}$	Gleichgewicht	$pK_{S3}$
$HCOOH \rightleftharpoons H^+ + HCOO^-$	3,8				
$HOAc \rightleftharpoons H^+ + OAc^-$	4,8				
$H_2C_2O_4 \rightleftharpoons H^+ + HC_2O_4^-$	1,2	$HC_2O_4^- \rightleftharpoons H^+ + C_2O_4^{2-}$	4,2		
$HCN \rightleftharpoons H^+ + CN^-$	9,4				
$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-$	2,1	$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-}$	7,2	$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-}$	12,0

## Stark basische Lösungen

Die Berechnung des pH-Werts stark basischer wässriger Lösungen erfolgt in ähnlicher Weise zu der stark saurer, mit dem Unterschied, dass über die Konzentration der Hydroxid-Ionen zunächst der pOH-Wert bestimmt wird. Dieser wird schließlich über den entsprechend logarithmierten Wert des Ionenprodukts des Wassers  $pK_W$  in den pH-Wert umgerechnet. Folglich kann man zunächst schreiben:

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - (-\lg [OH^-]) \quad (\text{Gl. 51})$$

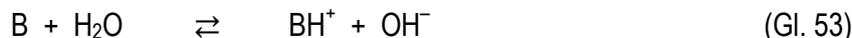
Vereinfacht erhält man:

$$\text{pH} = 14 + \lg [OH^-] \quad (\text{Gl. 52})$$

Nach dieser Gleichung weist eine 0,01 molare Natriumhydroxid-Lösung einen pH-Wert von 12 auf.

## Schwach basische Lösungen

Auch für wässrige Lösungen schwacher Basen kann für das Gleichgewicht



analog zur Bestimmung des pH-Werts der Lösung einer schwachen Säure die zugehörige Gleichung über den  $K_B$ - sowie den  $pK_B$ -Wert aufgestellt werden:

$$pOH = \frac{1}{2} (pK_B - \lg[B]_0) \quad (\text{Gl. 54})$$

Da  $K_B$ - und  $pK_B$ -Werte im Gegensatz zu den Säurestärken  $K_S$  jedoch seltener in Tabellen zusammengefasst zu finden sind, können diese aus dem Ionenprodukt des Wassers hergeleitet werden. Dazu muss berücksichtigt werden, dass neben der Protolyse einer Säure HA



mit der Säurestärke  $K_S$

$$K_S = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \quad (\text{Gl. 56})$$

auch für die konjugierte Base  $A^-$ , eine sogenannte **Anion-Base**, über das Gleichgewicht



auf die entsprechende Basenstärke  $K_B$

$$K_B = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} \quad (\text{Gl. 58})$$

geschlossen werden kann. Kombiniert man nun additiv die beiden Reaktionsgleichungen Gl. 55 und Gl. 57 unter Vereinfachung durch Kürzen der Konzentrationen der Reaktanten  $[HA]$  und  $[A^-]$ , die sowohl als Edukt als auch als Produkt erscheinen, so gelangt man zur Autoprotolyse von Wasser:



Für den  $K_S$ - und  $K_B$ -Wert bedeutet dies eine Multiplikation, mit dem Ergebnis  $K_W$ , dem Ionenprodukt des Wassers.

$$K_S \cdot K_B = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \cdot \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = K_W \quad (\text{Gl. 60})$$

Durch Logarithmieren erhält man schließlich:

$$pK_S(HA) + pK_B(A^-) = pK_W \quad (\text{Gl. 61})$$

Eingesetzt in Gl. 54 kann der pH-Wert der wässrigen Lösung einer schwachen Base mit  $pK_S$ -Wert ihrer konjugierten Säure  $BH^+$  über

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} (\text{p}K_{\text{S}}(\text{BH}^+) + \lg[\text{B}]_0) \quad (\text{Gl. 62})$$

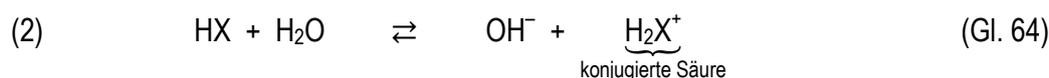
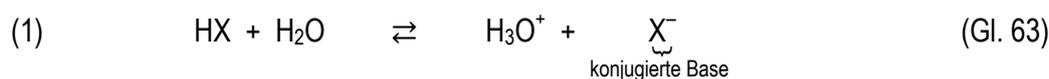
errechnet werden. Es wird ersichtlich, dass die konjugierte Säure  $\text{BH}^+$  einer schwachen Base B meist eine stärkere Säure ist und umgekehrt. So ist Ethanol mit einem  $\text{p}K_{\text{S}}$ -Wert von etwa 16 eine äußerst schwache Säure, während das Ethanolat-Anion  $\text{H}_3\text{CCH}_2\text{O}^-$  mit dem zugehörigen  $\text{p}K_{\text{B}}$ -Wert von  $-2$  eine sehr starke Base ist. Die Umrechnung des  $\text{p}K_{\text{B}}$ -Wertes über den  $\text{p}K_{\text{W}}$ -Wert gilt auch für **Neutralbasen** wie Ammoniak  $\text{NH}_3$  und organische Amine. Die  $\text{p}K_{\text{B}}$ -Werte einiger Vertreter sind in *Tabelle 3* aufgeführt.

Tabelle 3:  $\text{p}K_{\text{S}}$ - und  $\text{p}K_{\text{B}}$ -Werte einiger ausgewählter Säuren und ihrer konjugierten Basen.

$\text{p}K_{\text{S}}$	Säure + $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Base}$	$\text{p}K_{\text{B}}$
23	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NH}_2^-$	$-9$
16	$\text{H}_3\text{CCH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_3\text{CCH}_2\text{O}^-$	$-2$
15,7	$\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$	$-1,7$
10,4	$\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	$3,6$
9,25	$\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NH}_3$	$4,75$
6,52	$(\text{H}_2\text{CO}_3) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCO}_3^-$	$7,48$
4,75	$\text{H}_3\text{CCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_3\text{CCOO}^-$	$9,25$
$-3$	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HSO}_4^-$	$17$

## Ampholyte

Wie in der Theorie nach Brønsted bereits kennengelernt, heißen Verbindungen, die in der Lage sind sowohl ein Proton aufzunehmen als auch abzugeben, Ampholyte. Das prominenteste Beispiel ist das Lösemittel Wasser selbst. Aber auch Ammoniak, teilweise deprotonierte Säureanionen  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  oder gar organische Verbindungen, die an ihrem Kohlenwasserstoffgerüst sogenannte saure ( $-\text{COOH}$ ) und gleichzeitig auch basische ( $-\text{NH}_2$ ) funktionelle Gruppen besitzen, die Aminosäuren, gehören dazu. Der einfachste Vertreter solcher Aminosäuren ist die Aminoessigsäure (Glycin)  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ . Betrachtet man also einen Ampholyt HX als pH-amphotere Verbindung, so ergeben sich die folgenden Reaktionsmöglichkeiten:



Für die Funktion als Säure lässt sich die Gleichung der Säurestärke von HX nach dem gewohnten Prinzip aufstellen:

$$(1) \quad K_{\text{S}}(\text{HX}) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{X}^-]}{[\text{HX}]} \quad (\text{Gl. 65})$$

Für die Reaktion als Base ist es zweckmäßig statt des  $K_B$ -Werts den  $K_S$ -Wert der konjugierten Säure  $H_2X^+$  heranzuziehen. Hierfür dient die Reaktion:



als Grundlage. Folglich gilt für  $K_S(H_2X^+)$ :

$$(2) \quad K_S(H_2X^+) = \frac{[H_3O^+][HX]}{[H_2X^+]} \quad (\text{Gl. 67})$$

Umformung nach  $[HX]$  und Einsetzen in Gleichung (1) des  $K_S$ -Werts von  $HX$  ergeben:

$$K_S(HX) = \frac{[H_3O^+] \cdot [X^-]}{\frac{K_S(H_2X^+) \cdot [H_2X^+]}{[H_3O^+]}} \quad (\text{Gl. 68})$$

Man beachte, dass Ampholyte analog zur Autoprotolyse des Wassers miteinander reagieren können.



Demzufolge kann angenommen werden, dass

$$[X^-] = [H_2X^+] \quad (\text{Gl. 70})$$

Damit vereinfacht sich auch Gl. 68 zu:

$$K_S(HX) = \frac{[H_3O^+]^2}{K_S(H_2X^+)} \quad (\text{Gl. 71})$$

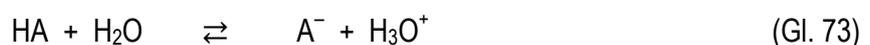
Durch Auflösen nach  $[H_3O^+]$  und Logarithmieren erhält man:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_S(HX) + \text{p}K_S(H_2X^+)) \quad (\text{Gl. 72})$$

Das heißt schlussendlich, dass der pH-Wert der wässrigen Lösung einer pH-amphoteren Verbindung die Hälfte der Summe aus dem  $\text{p}K_S$ -Wert des Ampholyts selbst und dem  $\text{p}K_S$ -Wert seiner konjugierten Säure ist und damit unabhängig von der Konzentration  $[HX]$ . Als Beispiel besitzt die wässrige Lösung von Dihydrogenphosphat  $H_2PO_4^-$  mit  $\text{p}K_S(H_2PO_4^-)$  von 7,2 und  $\text{p}K_S(H_3PO_4)$  von 2,1 nach dieser Erkenntnis einen pH-Wert von 4,7.

## Puffer

In biologischen Systemen ist es von besonderer Bedeutung, dass chemische Reaktionen unter konstanten pH-Bedingungen ablaufen. Dies wird meist durch Puffergemische gewährleistet, die sich in der Regel aus einer schwachen Säure und ihrem Salz zusammensetzen. Auf diese Weise liegen Säure und ihre konjugierte Base meist in gleichen Anteilen nebeneinander vor. Zur Berechnung des pH-Werts einer solchen Pufferlösung wird zunächst das bereits bei Brønsted eingeführte Säure-Base-Gleichgewicht als Ausgangspunkt gewählt:



Danach wird erneut die Säurestärke formuliert:

$$K_S = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (\text{Gl. 74})$$

Nun löst man die Gleichung nach  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  auf:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_S [\text{HA}]}{[\text{A}^-]} \quad (\text{Gl. 75})$$

Schließlich wird nur noch logarithmiert und man gelangt zur Gleichung nach **Henderson-Hasselbalch**:

$$\text{pH} = \text{p}K_S - \lg\left(\frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}\right) \quad (\text{Gl. 76})$$

Anders ausgedrückt:

$$\text{pH} = \text{p}K_S + \lg\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right) \quad (\text{Gl. 77})$$

Bekannte Puffergemische, die in der Biochemie eingesetzt werden, sind Mischungen aus Essigsäure und Natriumacetat  $\text{H}_3\text{CCOOH} / \text{H}_3\text{CCOO}^-$ , aber auch aus Dihydrogenphosphat und Hydrogenphosphat  $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$ . Aus der Gleichung nach Henderson und Hasselbalch wird erkennbar, dass bei der sukzessiven Zugabe einer Base zur wässrigen Lösung einer Säure durch die Bildung der ersten Säureanionen  $\text{A}^-$  der pH-Wert zunächst schnell ansteigt. Nähert sich die Konzentration  $[\text{A}^-]$  der Säurekonzentration  $[\text{HA}]$ , so ändert sich auch der pH-Wert der Lösung aufgrund des Logarithmus kaum. Liegen  $\text{A}^-$  und HA sogar in gleichen Anteilen in der Lösung vor, sodass  $[\text{A}^-] = [\text{HA}]$ , befindet sich die Reaktionslösung am sogenannten Pufferpunkt. Nach dieser Gleichung ergibt sich für den Numerus  $\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$  der Wert 1 und für den Logarithmus der Wert 0. Folglich gilt am **Pufferpunkt**:

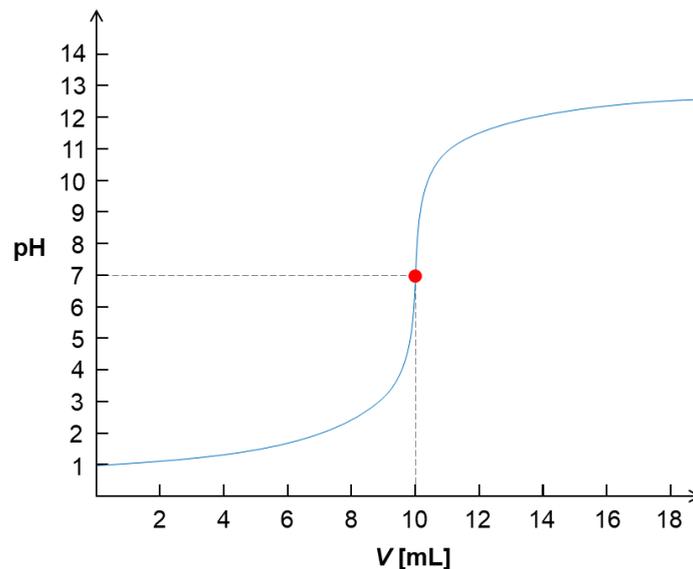
$$\text{pH} = \text{p}K_S \quad (\text{Gl. 78})$$

Die Aufzeichnung der Änderung des pH-Wertes einer sauren, wässrigen Lösung während der stetigen Zugabe einer Base definierter Konzentration in Abhängigkeit des zugeführten Basenvolumens, resultiert in einem als **Titrationkurve** genannten Funktionsgraphen, aus dem der Pufferpunkt abgelesen und daraus wiederum über den zugehörigen pH-Wert der  $\text{p}K_S$ -Wert einer Säure effizient bestimmt werden kann. Wie sehen aber nun solche Titrationskurven aus?

## Titrationskurven

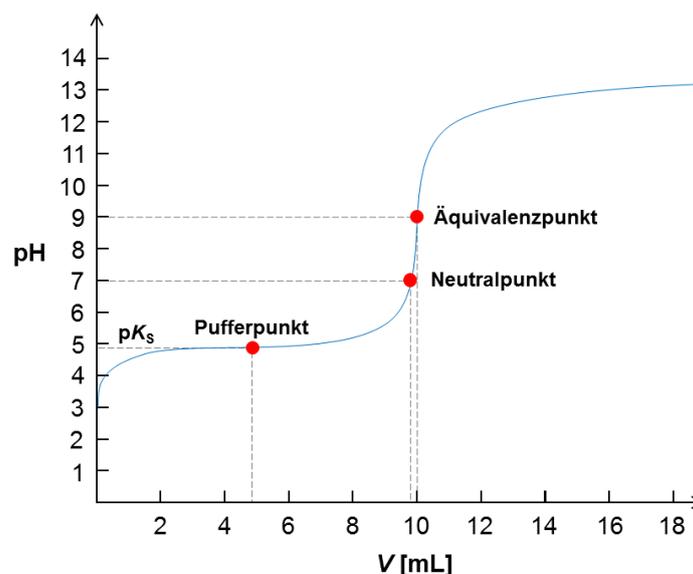
Liegt eine Säure also in wässriger Lösung als Reinstoff vor und wird eine Base bekannter Konzentration als **Maßlösung** in gleichen Dosen stetig zugegeben unter Beobachtung der Änderung des pH-Wertes der Lösung, so spricht man von einer **Säure-Base-Titration**. Sie wird insbesondere in der quantitativen Analyse als Methode zur Bestimmung der Masse einer definierten Säure unbekannter Konzentration benutzt. In diesem Fall heißt die Base **Titrans** oder **Titrant**, die Säurelösung als Probesubstanz **Titrand**. Die Rollen können vertauscht werden und so kann auch der Basengehalt einer

Lösung durch eine Säure als Titrans ermittelt werden. Die zugehörige Titrationskurve als Funktion des pH-Werts der Titrandlösung vom Volumen der zugeführten Maßlösung kann je nach Säure oder Base unterschiedliche Verläufe annehmen. *Abbildung 4* zeigt qualitativ die Titration von 50 mL einer 0,1 molaren HCl-Lösung (0,1 M HCl) mit einer 0,5 molaren Natriumhydroxid-Lösung (0,5 M NaOH).



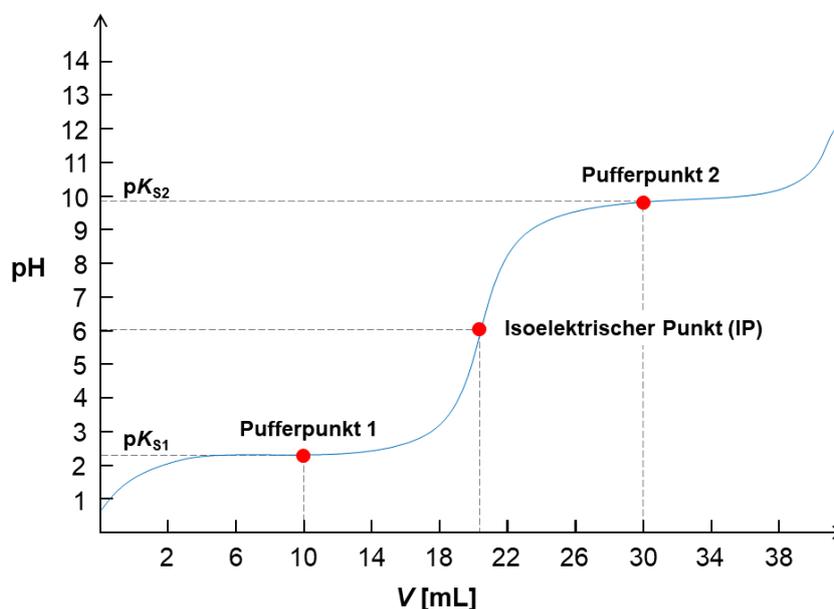
*Abbildung 4:* Qualitativ gezeichneter Verlauf der Titration von 50 mL einer Lösung aus 0,1 M HCl mit 0,5 M NaOH.

Es ist erkennbar, dass bei Zunahme der Hydroxid-Ionen in der Lösung auch der pH-Wert immer stärker ansteigt und über einen Wendepunkt, den **Äquivalenzpunkt**, ins Basische übergeht. Hier flacht der Kurvenverlauf deutlich ab. Anders dagegen sieht das Ergebnis der Titration von 10 mL einer 0,1 M Essigsäurelösung mit 0,1 M NaOH aus, siehe *Abbildung 5*.



*Abbildung 5:* Qualitativ gezeichneter Verlauf der Titration von 10 mL einer Lösung aus 0,1 M Essigsäure mit 0,1 M NaOH.

Im Gegensatz zur stärkeren Salzsäure steigt die Titrationskurve zunächst steil an und erreicht bei einem pH-Wert von etwa 4,8 einen horizontalen Wendepunkt (Terrassen- oder Sattelpunkt). Hier sind bereits die Hälfte aller Essigsäuremoleküle durch NaOH neutralisiert, sodass ein diesem Punkt der Titration, dem **Pufferpunkt**, eine Mischung aus Essigsäure und Acetat-Ionen vorliegt, also ein Puffergemisch. Bei weiterer Basenzugabe kommt es erneut zu einem starken Anstieg der Kurve über den **Neutralpunkt** bei pH = 7 zum Äquivalenzpunkt, der hier bei einem pH-Wert von etwa 9 zu finden ist. Im stark Basischen nähert sich die Kurve nur noch langsam höheren pH-Werten. Wie bereits aus der Henderson-Hasselbalch-Gleichung hergeleitet entspricht der pH-Wert am Pufferpunkt mit ungefähr 4,8 tatsächlich dem  $pK_S$ -Wert von Essigsäure, siehe [Tabelle 3](#). Dass diese Beziehung auch für konjugierte Säuren von Basen wie beispielsweise  $NH_3$  gilt, verdeutlicht die Titration von 20 mL einer mit HCl angesäuerten Lösung von 0,1 M Aminoessigsäure, Glycin, mit 0,1 M NaOH. Die resultierende Kurve ist in [Abbildung 6](#) qualitativ dargestellt.



*Abbildung 6:* Qualitativ gezeichneter Verlauf der Titration von 20 mL einer Lösung aus 0,1 M Glycin und 0,1 M HCl mit 0,1 M NaOH.

Mit der Amino-Gruppe  $-NH_2$  hat Glycin eine basische und mit der Carboxyl-Gruppe  $-COOH$  gleichzeitig eine saure Funktion. Durch vorheriges Ansäuern der Aminoessigsäure-Lösung mit HCl sind beide Gruppen vollständig protoniert, sodass Glycin als Kation  $H_3N^+-CH_2-COOH$  vorliegt. Bei Zugabe von Base wird die Carboxyl-Gruppe als erste deprotoniert, bis bereits die Hälfte aller Moleküle in ein sogenanntes **Zwitterion**  $H_3N^+-CH_2-COO^-$  überführt ist und diese zusammen mit restlichen Kationen ein Puffergemisch (Pufferpunkt 1) bilden. Haben alle Säuregruppen ihr Proton abgegeben, so hat die Titration den **Isoelektrischen Punkt (IP)** erreicht. An diesem Punkt befinden sich nur noch Zwitterionen in der Lösung. Erst bei weiterer Dosierung von Base kann auch die Ammonium-Gruppe ( $H_3N^+-$ ) deprotoniert werden, sodass allmählich immer mehr Aminoacetat-Anionen  $H_2N-CH_2-COO^-$  entstehen. Auch hier gilt, dass bei der Hälfte aller in Aminoacetat umgewandelten Zwitterionen ein Puffergemisch vorhanden ist (Pufferpunkt 2). Bei weiterer Zugabe von Natriumhydroxid wird der pH-Wert der Lösung durch die dominierenden  $OH^-$ -Ionen bestimmt. [Abbildung 7](#) verschafft einen Überblick über die Protolyse-Gleichgewichte von Aminoessigsäure während der Titration mit NaOH.

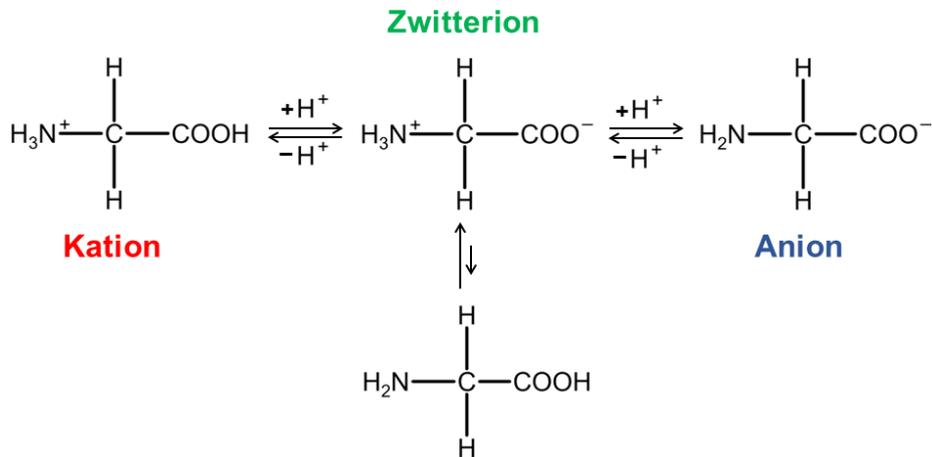
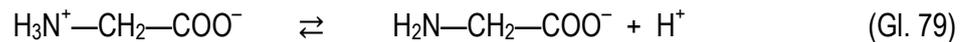


Abbildung 7: Protolyse-Gleichgewichte von Glycin während der Titration mit NaOH. Das Gleichgewicht zwischen Zwitterion und der neutralen Form von Glycin ( $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ ) ist deutlich auf die Seite des Zwitterions verschoben.

Während der  $\text{p}K_{\text{S}1}$ -Wert mit 2,3 an Pufferpunkt 1 kleiner ist als der  $\text{p}K_{\text{S}}$ -Wert der reinen Essigsäure mit 4,8, lässt sich der  $\text{p}K_{\text{S}2}$ -Wert an Pufferpunkt 2 für das Gleichgewicht



mit einem Wert von etwa 9,7 durchaus mit dem  $\text{p}K_{\text{S}}$ -Wert von 9,25 des Ammonium-Ions  $\text{NH}_4^+$ , der konjugierten Säure von Ammoniak als Base, vergleichen (*Tabelle 3*). Säure-Base-Titrationen stellen somit eine effiziente Methode zur Bestimmung von  $\text{p}K_{\text{S}}$ -Werten dar. Und mehr noch. Aus den so gewonnenen Daten kann auch ein Diagramm über das Vorkommen der verschiedenen Protolysespezies (Kation, Zwitterion, Anion) in Abhängigkeit vom pH-Wert der Lösung aufgestellt werden.

## Speziesverteilungen

Für das Beispiel Aminoessigsäure existieren im Falle einer Titration mit einer Base aus einer zuvor mit Salzsäure angesäuerten Lösung drei unterschiedliche Spezies: im Sauren das Kation  $\text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ , am Isoelektrischen Punkt bei einem pH-Wert von 6 das Zwitterion  $\text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH}_2 - \text{COO}^-$  und im Basischen das Anion  $\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{COO}^-$ . Berücksichtigt man ferner, dass bei einem pH-Wert von etwa 2,3 ein Puffergemisch aus Kation und Zwitterion und bei einem pH-Wert von ungefähr 9,7 eine weitere Puffermischung aus Zwitterion und Anion vorkommt, so lässt sich eine Verteilung dieser Protolysespezies nach pH-Werten, wie in *Abbildung 8* wiedergegeben, graphisch auftragen.

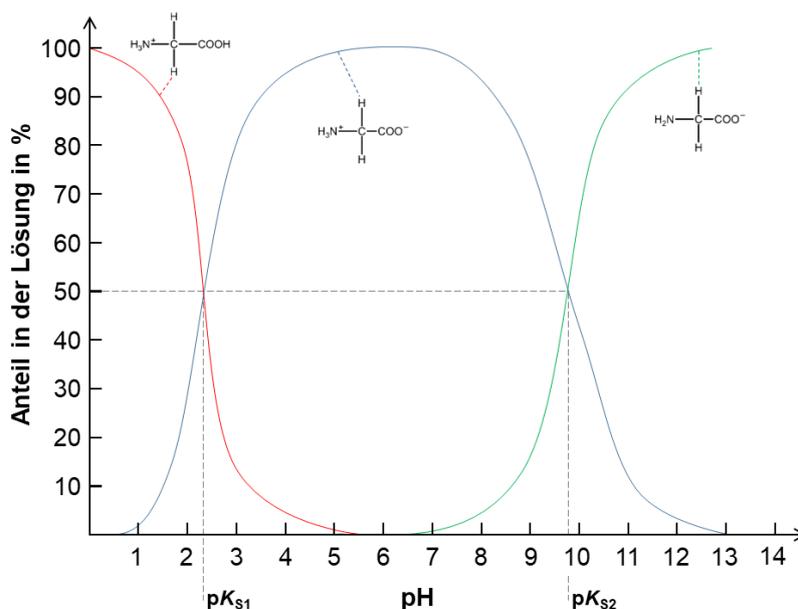


Abbildung 8: Qualitativ gezeichnete Speziesverteilung von Aminoessigsäure (Glycin).

Aus solch einer **Speziesverteilungskurve** wird erkennbar, dass der Anteil der Anfangsspezies  $\text{H}_3\text{N}^+\text{—CH}_2\text{—COOH}$  in der Lösung mit zunehmender Hydroxid-Zugabe abnimmt, während der Graph des Zwitterions  $\text{H}_3\text{N}^+\text{—CH}_2\text{—COO}^-$  steil ansteigt. Die Kurve des Zwitterions trifft beim pH-Wert, der dem pK<sub>S1</sub>-Wert entspricht, auf die der Anfangsspezies. Der Anteil der beiden in der Lösung entspricht 50%, denn hier bilden sie ein Puffergemisch. Im weiteren Verlauf sinkt der Anteil der sauren Spezies auf null und das Zwitterion entwickelt sich zur Hauptspezies, besonders am pH-Wert von 6, an dem auch in der Titrationskurve der Isoelektrische Punkt zu finden ist. Bei weiterer Zufuhr von  $\text{OH}^-$  fällt auch der Graph von  $\text{H}_3\text{N}^+\text{—CH}_2\text{—COO}^-$  und das Glycin-Anion  $\text{H}_2\text{N—CH}_2\text{—COO}^-$  entsteht. Beim pH-Wert von etwa 9,7, der dem pK<sub>S2</sub>-Wert gleichzusetzen ist, liegen die beiden Spezies Zwitterion und Anion zu 50% nebeneinander vor und stellen somit ein zweites Puffergemisch dar. Im stark Basischen schließlich existiert fast nur noch das Aminoacetat. Mit Hilfe von Titrierautomaten und zugehöriger Computerprogramme können über derartige Speziesverteilungskurven pK<sub>S</sub>-Werte komplizierter organischer Carbonsäuren, aber auch Phosphonsäuren beispielsweise, mit vielfältigen funktionellen Gruppen (basisch oder sauer) ermittelt werden. Hieraus wiederum können in Gegenwart von Metallsalzen in der wässrigen Lösung je nach pH-Wert Spezies von Metallkomplexen berechnet werden, die Verteilung sogenannter Komplexspezies also.

## Säure-Base-Indikatoren

Bekannte Vertreter für organische Säuren und Basen sind Säure-Base-Indikatoren. Das sind komplexe Farbstoffmoleküle, die in einem gewissen pH-Bereich ihre Farbe ändern. Hierzu gehören zum Beispiel Phenolphthalein, Bromthymolblau und Methylorange. Ihre Strukturformeln sind in *Abbildung 9* gezeigt.

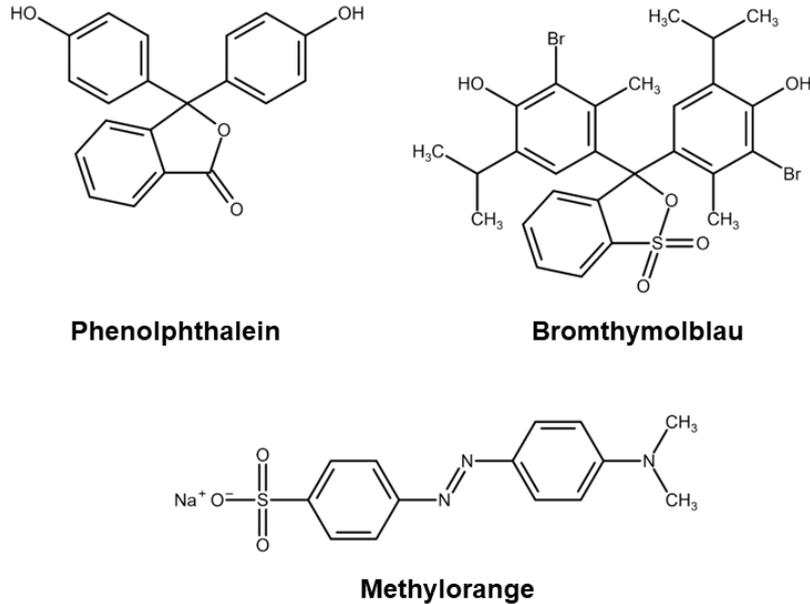


Abbildung 9: Strukturformeln einiger ausgewählter Säure-Base-Indikatoren: Phenolphthalein, Bromthymolblau, Methylorange.

Je nach Zusammensetzung der organischen Moleküle wechseln Indikatoren ihre Farbe bei unterschiedlichen pH-Werten. So ist im Falle von Methylorange der Farbumschlag im Säuren bei einem pH-Wert von etwa 4, für Bromthymolblau in einem pH-Bereich zwischen 6 und 7 und für Phenolphthalein um einen pH-Wert von 9 zu beobachten. [Abbildung 10](#) veranschaulicht die Farbänderungen einiger Säure-Base-Indikatoren in den entsprechenden pH-Intervallen.

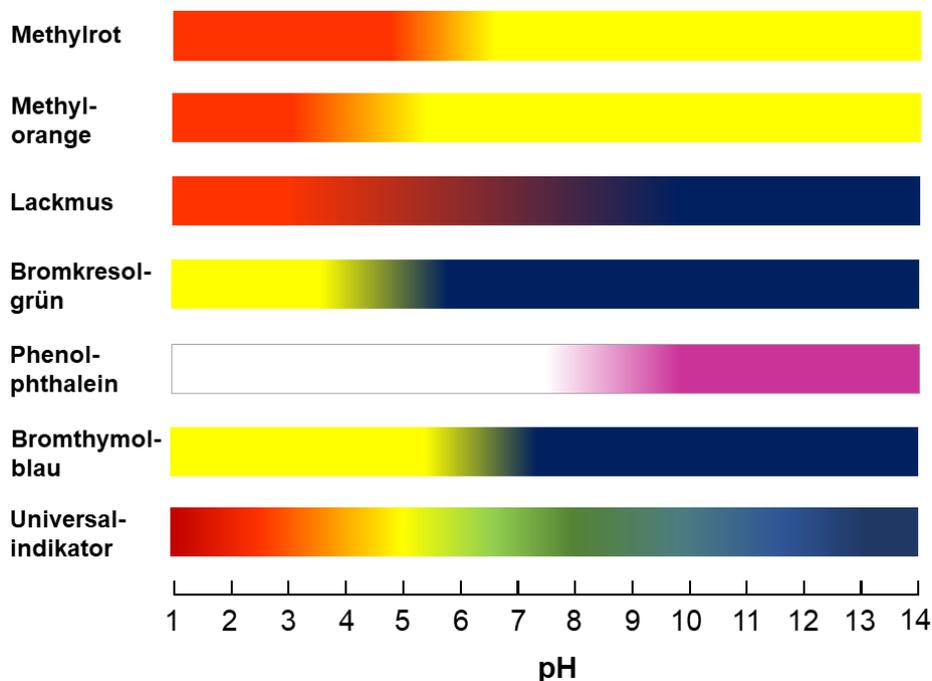


Abbildung 10: Farbumschlagbereiche einiger Säure-Base-Indikatoren mit entsprechenden Indikatorfarben.

In *Tabelle 4* sind für die in *Abbildung 10* aufgeführten Säure-Base-Indikatoren die Zahlenwerte der Umschlagsbereiche zusammengefasst.

*Tabelle 4:* Grenz-pH-Werte der Farbumschlagsbereiche von Säure-Base-Indikatoren.

Säure-Base-Indikator	pH-Bereich
Methylrot	4,8–6,0
Methylorange	3,2–4,4
Lackmus	5,0–8,0
Bromkresolgrün	3,8–5,4
Phenolphthalein	8,2–10,0
Bromthymolblau	6,0–7,6

Für die quantitative Analyse, die Gehaltbestimmung einer bekannten Säure in wässriger Lösung, ist es folglich erforderlich zu wissen, bei welchen pH-Werten der Äquivalenzpunkt zu erwarten ist. Für die Essigsäure, die ihren Äquivalenzpunkt bei einem pH-Wert von 9 erreicht, eignet sich nach *Tabelle 4* als Beispiel Phenolphthalein als Säure-Base-Indikator.

### Tüftelecke

Aufgabe 1: Berechne den pH-Wert einer wässrigen Lösung aus 0,1 M HCl. Wie ändert sich der pH-Wert, wenn die Lösung auf das Hundertste verdünnt wird?

Aufgabe 2: Berechne den pH-Wert einer 0,5 M Essigsäure-Lösung? Wie ändert sich hier der pH-Wert, wenn die Lösung um einen Faktor 100 verdünnt wird?

Aufgabe 3: Welchen pH-Wert hat eine 0,3 M Ammoniak-Lösung?

Aufgabe 4: Die Lösung einer schwachen Säure mit einer Konzentration von  $0,26 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$  hat einen pH-Wert von 2,86. Wie groß ist die Dissoziationskonstante  $K_S$ ?

Aufgabe 5: Wie groß ist die Konzentration der Oxonium-Ionen bei einer Lösung von  $0,16 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$  Milchsäure ( $K_S = 1,5 \cdot 10^{-4}$ )?

Aufgabe 6: Berechne den pH-Wert für eine Lösung von 25 mL 0,1 M Salpetriger Säure ( $pK_S = 3,4$ ) nach Zugabe von 25 mL 0,1 M Natronlauge.

Aufgabe 7: Zu 1 L einer 0,6 M Natriumhydrogencarbonat-Lösung wird 0,6 M Natronlauge zugegeben ( $pK_S(\text{H}_2\text{CO}_3) = 6,4$ ;  $pK_S(\text{HCO}_3^-) = 10,3$ ). Berechne den pH-Wert der Lösung nach Zugabe von:

- a) 0 L Natronlauge
- b) 0,5 L Natronlauge
- c) 1 L Natronlauge
- d) 4 L Natronlauge.

## Lehrbücher

- [1] C. E. Mortimer, U. Müller, *Chemie – Das Basiswissen der Chemie*, Georg Thieme Verlag Stuttgart – New York, 8. Auflage, **2003**, ISBN: 978-3-13-484310-1.
- [2] J. Strähle, E. Schweda, *Jander-Blasius – Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie*, S. Hirzel Verlag Stuttgart, 16. Auflage, **2006**, ISBN-10: 3-7776-1388-6, ISBN-13: 978-3-7776-1388-8.
- [3] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter & Co. Berlin, New York, 8. Auflage, **2012**, ISBN: 978-3-11-022566-2.
- [4] M. Binnewies, M. Jäckel, H. Willner, G. Rayner-Canham, *Allgemeine und Anorganische Chemie*, Spektrum Akademischer Verlag, 2. Auflage, **2010**, ISBN: 978-3-8274-2533-1.
- [5] A. F. Hollemann, N. Wiberg, *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter & Co. Berlin, New York, 103. Auflage, **2017**, ISBN: 978-3-11-051854-2.