

# Säuren und Basen

Roland Heynkes

29.7.2005, Aachen

Säuren und Basen sind ein schwieriges, aber unvermeidliches Kapitel der Chemie, beim dem man um das Auswendiglernen, aber auch um die Mathematik nicht herum kommt. Fassen wir also systematisch zusammen, was man darüber wissen sollte. Dabei stimme ich ausdrücklich nicht mit der Dummhaltetaktik schulischer Lehrpläne überein, die Schüler in den Naturwissenschaften ständig ohne jede Chance auf wirkliches Verstehen an der Oberfläche halten und gerade damit diese wunderbaren Fächer für die meisten Schüler nachhaltig abstoßend erscheinen lassen.

Diesen Text habe ich mit dem Textsatzsystem  $\text{\TeX}$  geschrieben, weil sich HTML für mathematische und chemische Formeln leider noch sehr schlecht eignet. Dafür hat das gute alte  $\text{\TeX}$  nicht unerhebliche Probleme mit der bei HTML problemlos funktionierenden Verlinkungstechnik des World Wide Web. Ganz korrekt funktionieren daher die Links in diesem Text nur, wenn man diesen Text und die zur Erklärung etlicher Begriffe geschriebene Glossar-Datei auf den eigenen Rechner lädt und mit dem Acrobat Reader öffnet. Einigermaßen kommt auch der MS-Explorer mit den Links dieses Textes zurecht, während der Firefox in dieser Hinsicht kläglich versagt.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Was sind überhaupt Säuren und Basen?</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Säuren und Basen reagieren immer miteinander</b>	<b>3</b>
<b>3</b>	<b>Säuren und Basen in wässriger Lösung</b>	<b>4</b>
<b>4</b>	<b>Autoprotolyse von H<sub>2</sub>O</b>	<b>4</b>
<b>5</b>	<b>pH-Wert des Wassers</b>	<b>5</b>
<b>6</b>	<b>Unterscheidung schwacher und starker Säuren oder Basen</b>	<b>6</b>
6.1	schwache Säuren . . . . .	6
6.1.1	Aziditätskonstante . . . . .	6
6.1.2	Wasserstoffionenkonzentration . . . . .	7
6.1.3	Protolysegrad . . . . .	8
6.1.4	Konzentrationsberechnungen . . . . .	8
6.1.5	Das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz . . . . .	9
6.2	starke Säuren . . . . .	9
6.3	starke Säuren extrem verdünnt . . . . .	10
6.4	schwache Basen . . . . .	11
6.5	starke Basen . . . . .	12
<b>7</b>	<b>Zusammenfassend erhält man wichtige Gleichungen</b>	<b>12</b>
<b>8</b>	<b>Reaktionen saurer Lösungen mit Metallen</b>	<b>13</b>
<b>9</b>	<b>Reaktionen saurer Lösungen mit Metalloxiden</b>	<b>13</b>
	<b>Quellenverzeichnis</b>	<b>13</b>

# 1 Was sind überhaupt Säuren und Basen?

Zunächst einmal sind Säuren feste, flüssige oder gasförmige Reinstoffe, die sauer schmecken [4, 5]. Der Begriff Base soll andeuten, daß Basen die Basis für die Bildung von Salzen durch Säuren darstellen [4, S.210]. Basen sind ebenfalls Reinstoffe, verhalten sich aber wie ein Gegenteil und wie ein Partner einer Säure und können sich sogar in Säuren verwandeln. Umgekehrt verwandeln sich meistens auch Säuren in Basen, sodaß Säuren und Basen häufig ihre Rollen tauschen. Man muß unterscheiden zwischen wasserfreien Säuren (z.B.:  $HCl$  oder  $H_2SO_4$ ) und Basen (z.B.:  $NaOH$ ) als Reinstoffen sowie sauren oder basischen Lösungen bzw. verdünnten Säuren oder **Laugen** [4, S.198,201].

Saure und alkalische Lösungen sind mehr oder weniger ätzend. **Laugen** fühlen sich bei niedrigen Konzentrationen seifig an und können bei höheren Konzentrationen sehr gefährlich sein [4, S.201]. Es empfiehlt sich aus gesundheitlichen Gründen auch bei vielen Säuren nicht, die Zunge als Meßinstrument zu benutzen. Weniger riskant ist die Verwendung von sogenannten Indikatoren<sup>1</sup> wie dem berühmten Lackmus-Papier zum Nachweis von Säuren und Basen [4, 5]. Es gibt heute Indikatorpapiere mit Indikatormischungen, die mit einem ganzen Farbspektrum sehr fein differenziert auf unterschiedliche Säure- oder Basenstärken reagieren. Als Maß für die sauren oder basischen Eigenschaften einer Lösung verwendet man den **pH-Wert**, der im Labor meistens mit einem sogenannten pH-Meter [4, S.207] gemessen wird, welches den **pH-Wert** einer sauren, neutralen oder basischen Lösung elektrochemisch<sup>2</sup> ermittelt, wenn es zuvor korrekt geeicht<sup>3</sup> wurde [3].

Der französische Chemiker Lavoisier beobachtete 1778, daß sich Nichtmetalle beim Verbrennen mit einem Bestandteil der Luft zu Stoffen verbinden, die Wasser ansäuern. Diesen Luftbestandteil nannte er „gas oxygene“, also sauermachendes Gas. Daher kommt auch der deutsche Begriff Sauerstoff. Lavoisier hielt Sauerstoff für einen essentiellen Bestandteil aller Säuren, aber bald wurden Säuren ohne Sauerstoff gefunden. Liebig definierte daher 1838 Säuren als Stoffe, die durch Metalle ersetzbaren Wasserstoff enthalten. [4, S.210]

Nach der klassischen Definition (1887 [4, S.210]) von Friedrich Wilhelm Ostwald und seinem Schüler Svante Arrhenius<sup>4</sup> sind Säuren Stoffe, die in wässriger Lösung unter Bildung von Wasserstoffionen ( $H^{\oplus}$ ) dissoziieren<sup>5</sup>, während Basen bei der Dissoziation Hydroxidionen<sup>6</sup>  $OH^{\ominus}$  liefern [4, S.210] [5, 8]. Sieht man einmal davon ab, daß Protonen wegen ihrer extremen Ladungsdichte in wässrigen Lösungen nicht frei vorkommen [4, S.211], dann trifft diese Definition bei bekannten Säuren und Basen wie  $HCl$  und  $NaOH$  zu. Viele Basen wie  $NH_3$  können aber keine  **$OH^{\ominus}$ -Ionen** abgeben und widerlegen damit die Vollständigkeit dieser Definition [4, S.211]. Ärgerlicherweise beschränkt das erschreckend fehlerhaft und schlampig erklärende Schulchemiebuch des Klettverlages irrtümlich auch den Begriff der **Lauge** auf Hydroxidlösungen [4, S.201].

Das allgemeinere Säure-Base-Verständnis von Brönsted (1923 [4, S.210]) führt alle Säure-Base-Reaktionen auf Protonenübertragungen zurück. Im Gegensatz zum Konzept von

---

<sup>1</sup>Anzeigestoffe

<sup>2</sup>Das muß man als Schüler wirklich nicht verstehen.

<sup>3</sup>Anpassung der Anzeige des pH-Meters an bekannte pH-Werte in Lösungen mit genau eingestellten (Standardpufferlösungen)

<sup>4</sup><http://www.tu-harburg.de/b/hapke/ostwklas.html>

<sup>5</sup>zerfallen

<sup>6</sup>früher nannte man sie Hydroxytionen

Arrhenius und Ostwald wird so nicht nur die Donator-<sup>7</sup>, sondern auch die Akzeptorfunktion<sup>8</sup> berücksichtigt. Säuren sind demnach **Moleküle**, welche die Fähigkeit zur Abgabe von positiv geladenen Wasserstoffionen ( $H^{\oplus}$ ), also Protonen besitzen (Protonendonatoren). Dagegen besitzen Basen die Fähigkeit, Protonen aufzunehmen (Protonenakzeptoren). Da Aufnahme und Abgabe von Protonen reversible<sup>9</sup> Vorgänge sind, wird eine Säure durch Abgabe eines Protons zur Base, die ihrerseits durch Bindung eines Protons wieder zur Säure werden kann. Man spricht deshalb von Säure-Base-Paaren. [4, S.211] [5]



Dieses Gleichgewicht ist aber nicht so zu verstehen, daß Säuren Protonen einfach so ohne Abnehmer ins Leere abgeben könnten. Offenbar können sie genau das nicht, sondern brauchen unbedingt immer einen Abnehmer (Akzeptor) für das Proton. [4, S.211] [5]

Leider behauptet das Chemieschulbuch des Klett-Verlages, Säure-**Moleküle** würden erst nach ihrer Verdünnung in Wasser zu **Ionen** [4, S.198]. Damit verschweigt es die Existenz der **Anion**-Säuren und **Kation**-Säuren sowie die Tatsache, daß eine **Kation**-Säure nach Abspaltung eines Protons eben kein **Ion** mehr ist.

Es gibt [5]:

**Neutralsäuren** wie die Essigsäure ( $CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^{\ominus} + H^{\oplus}$ )

**Anionsäuren** wie das **Anion** der Phosphorsäure ( $H_2PO_4^{\ominus} \rightleftharpoons HPO_4^{2\ominus} + H^{\oplus}$ )

**Kationsäuren** wie das Ammoniumion ( $NH_4^{\oplus} \rightleftharpoons NH_3 + H^{\oplus}$ )

**Neutralbasen** wie den Amoniak ( $NH_3 + H^{\oplus} \rightleftharpoons NH_4^{\oplus}$ )

**Anionbasen** wie die das Hydrogenphosphation ( $HPO_4^{2\ominus} + H^{\oplus} \rightleftharpoons H_2PO_4^{\ominus}$ )

**Kationbasen** wie  $[Be(OH_2)3(OH)]^{\oplus}$  oder  $[Be(OH_2)5(OH)]^{2\oplus}$

Formal sind auch die Hydroxide der Alkali- und Erdalkalimetalle ungeladene Basen, aber ähnlich wie in Salzen liegen auch hier die schon im festen Zustand positiv geladene Metall-**Kationen** und negativ geladene Hydroxid-**Anionen** in einem **Ionen**-Gitter vor. Beim Lösen in Wasser werden diese **Ionen** lediglich hydratisiert. [4, S.201]



Eine andere bekannte Base ist das stechend riechende, farblose und in Düngemitteln sowie als Grundstoff der chemischen Industrie sehr wichtige Gas Amoniak ( $NH_3$ ), von dem sich bei Raumtemperatur 700 Liter in einem einzigen Liter Wasser lösen. Diese extreme Löslichkeit lässt sich mit der Polarität des Ammoniak**moleküls** erklären, in welchem das zentrale und 4 tetraedrisch angeordneten  $sp^3$ -**Hybridorbitale** besitzende Stickstoffatom die drei mit Wasserstoffatomen geteilten Bindungs**elektronenpaare** stark an sich zieht, so daß die drei mit ihm verbundenen Wasserstoffatome positive Partiaalladungen tragen. Die negative Ladung des freien **Elektronenpaares** des Stickstoffatoms wird durch die negative Partiaalladung des Stickstoffatoms noch verstärkt. Deshalb bilden Ammoniak-**Moleküle** über dieses freie **Elektronenpaar** Wasserstoffbrückenbindungen zu anderen Ammoniak- oder Wasser-**Molekülen**. [4, S.202]

<sup>7</sup>Spender, Geber, abspaltendes Molekül

<sup>8</sup>Empfänger, aufnehmendes bzw. bindendes Atom oder Molekül

<sup>9</sup>umkehrbare

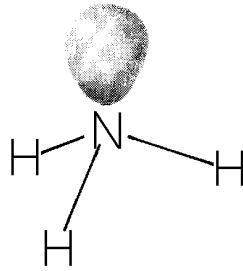
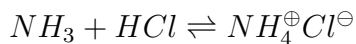


Abbildung 1: Die Struktur des Ammoniak

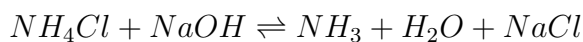
Ammoniak löst sich nicht nur in Wasser, sondern als relativ schwache Base reagiert ein relativ kleiner Teil der Ammoniakmoleküle reversibel mit Wassermolekülen und bildet dabei stromleitende Ammonium- und Hydroxidionen. So entsteht das früher auch Salmiakgeist genannte Ammoniakwasser, welches als Reinigungsmittel und zum Entfernen alter Farbanstriche benutzt wird. [4, S.202]



Als Gase reagieren Ammoniak und Chlorwasserstoff miteinander zu weißem Rauch aus in Wasser leicht löslichem Ammoniumchlorid<sup>10</sup>, welches allerdings bei Hitze wieder in die ätzenden Gase Ammoniak und Chlorwasserstoff zerfällt. Deshalb benutzt man Ammoniumchlorid als sogenannten Lötstein, der beim heißen Löten die zu lötenden Metalloberflächen sauber ätzt. [4, S.203]



Als starke Basen nehmen Metallhydroxide der schwachen Säure Ammonium das Proton ab [4, S.203].



## 2 Säuren und Basen reagieren immer miteinander

Säuren können nur als solche wirken (Protonen abgeben), wenn Basen ihnen ihre Protonen durch Bindung an ein freies Elektronenpaar abnehmen [4, S.211] [5]. Umgekehrt können auch Basen nur als solche wirken, wenn Säuren als Protonenspender zugegen sind. Man spricht deshalb von Säure-Base-Reaktionen, weil sie immer gekoppelt sind [5]:



ergibt zusammen:

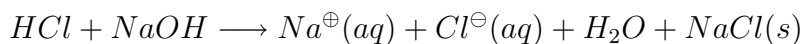


Beispielsweise können Salzsäure und Natronlauge unter starker Wärmeentwicklung<sup>11</sup> direkt miteinander reagieren und im Verhältnis zum gebildeten Wasser so viele Natrium-

<sup>10</sup>umgangssprachlich Salmiak

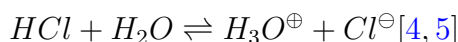
<sup>11</sup>bei Vereinigung von  $H^{\oplus}(aq)$  und  $OH^{\ominus}(aq)$  zu  $H_2O$  freigesetzte Neutralisationswärme

und Chloridionen freisetzen, daß das **Löslichkeitsprodukt**<sup>12</sup> von NaCl überschritten wird und festes Kochsalz ausfällt [4, S.205]. Folgende nichtquantitative Gleichung zeigt das:



### 3 Säuren und Basen in wässriger Lösung

Löst man Säuren in Wasser, dann fungiert das Wassermolekül als Base und bindet als **Hydroniumion** oder **Oxoniumion** das Proton der Säure [4, 5].



Das Chemieschulbuch behauptet, daß  $H_3O^{\oplus}$ -Ion heiße **Oxoniumion** [4, S.199,211]. **Oxoniumion** heißt aber jedes **Ion** mit positiv geladenem Sauerstoff [1] und deshalb ist das  $H_3O^{\oplus}$ -Ion nur eines von verschiedenen **Oxoniumionen**. Daher ziehe ich die Bezeichnung **Hydroniumion** vor. Das **Hydroniumion** ist in Wasser hydratisiert [4, 5, 8], und das Proton<sup>13</sup> scheint sich in diesen Strukturen frei bewegen zu können [5]. Man spricht deshalb auch vereinfacht von hydratisierten Wasserstoffionen oder  $H^{\oplus}(aq)$  [4, S.199]. Das Chemieschulbuch nennt den nach der Abspaltung eines Protons verbleibenden Rest einer Säure Säurerestion [4, S.199], aber in Wirklichkeit muß es sich nicht immer um ein **Ion** handeln [5]. Während sich die positiven Ladungen an Wassermoleküle übergebener Protonen in Wasser scheinbar frei bewegen können, binden sie gleichzeitig die Wassermoleküle durch Wasserstoffbrückenbindungen und Dipolwechselwirkungen verstärkt aneinander [4, S.211].

Da Säuren in Wasser Protonen an Wassermoleküle abgeben, erzeugen sie geladene Teilchen (**Hydroniumionen**), welche elektrischen Strom leiten. Wässrige Lösungen von Neutral- und Anionsäuren leiten deshalb elektrischen Strom. Auch für den sauren Geschmack ist das **Hydroniumion** verantwortlich. [4, 8]

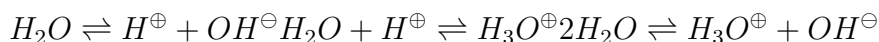
Das Wassermolekül kann aber auch als Säure reagieren, wenn eine Base in ihm gelöst wird. [5]



Man nennt diese Vielseitigkeit des Wassers amphoterer Verhalten. [5]

### 4 Autoprotolyse von H<sub>2</sub>O

Wasser kann nicht nur nach Zugabe von Säuren oder Basen als schwache Base oder Säure wirken. Auch untereinander können Wassermoleküle Protonen austauschen. [5]



<sup>12</sup>Das Chemieschulbuch von Klett spricht fälschlich von überschrittener Löslichkeit [4, S.205]

<sup>13</sup>eigentlich nicht das Proton, sondern dessen positive Ladung

Man nennt diese Reaktion **Autoprotolyse** des Wassers und ihre Umkehrung Neutralisation<sup>14</sup>. Diese Umkehrung erfolgt beispielsweise beim Mischen von wässriger Salzsäure mit wässriger Natronlauge. [4, S.204] [5]



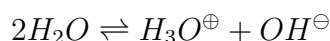
Man kann auch mit einer etwas anderen Schreibweise die Hydratisierung der **Ionen** in der Neutralisierungsreaktion verdeutlichen [4, S.208]:



Die Salzionen spielen aber bei der Neutralisierungsreaktion nur dann eine Rolle, wenn sie bei hohen Konzentrationen durch Wechselwirkung mit den **Hydroniumionen** und Hydroxidionen deren Aktivität einschränken und dadurch Einfluß auf den **pH-Wert** gewinnen.

## 5 pH-Wert des Wassers

Das **Autoprotolyse**-Gleichgewicht reinen Wassers liegt sehr weitgehend auf der linken Seite [5, S.177]:



Das **Massenwirkungsgesetz** für dieses **Autoprotolyse**-Gleichgewicht lautet [5, S.177]:

$$\frac{[H_3O^{\oplus}][OH^{\ominus}]}{[H_2O]^2} = K$$

Bei Berücksichtigung der Konstanz der Wasserkonzentration (55,5 M) und der verkürzten Schreibweise  $H^{\oplus}$  für das hydratisierte Proton ( $H_3O^{\oplus} \cdot 3H_2O$ ) vereinfacht sich die Gleichung zu [5, S.177]:

$$[H^{\oplus}][OH^{\ominus}] = K_w \tag{1}$$

Die **Autoprotolyse**-Konstante  $K_w$  ist stark temperaturabhängig.

Tabelle 1: Temperaturabhängigkeit des Ionenproduktes  $K_w$  des Wassers [5, S.177]

Temperatur [°C]	$K_w$ [ $mol^2 \cdot l^{-2}$ ]	$pK_w$ ( $-lgK_w$ )
10	$0,36 \cdot 10^{-14}$	14,45
18	$0,74 \cdot 10^{-14}$	14,13
20	$0,86 \cdot 10^{-14}$	14,07
22	$1,00 \cdot 10^{-14}$	14,00
50	$5,6 \cdot 10^{-14}$	13,25
100	$74 \cdot 10^{-14}$	12,13

<sup>14</sup><http://www.chemieunterricht.de/dc2/wasser/w-klapp.htm>

Bei 22°C beträgt sie  $1,00 \cdot 10^{-14} \text{mol}^2/\text{l}^2$  bzw.  $pK_w = 14,00$ . Demnach beträgt bei 22°C die Wasserstoffionenkonzentration reinen Wassers [5, S.177]:

$$[H^{\oplus}] = [OH^{\ominus}] = \sqrt{1,00 \cdot 10^{-14} \frac{\text{mol}^2}{\text{l}^2}} = 10^{-7} \text{mol/l}$$

Der negative dekadische Logarithmus von  $10^{-7}$  ist 7,0, wobei man die Dimensionen (mol/l) einfach<sup>15</sup> unberücksichtigt lässt, da man Logarithmen nur aus dimensionslosen Zahlen ermitteln kann. Den negativen dekadischen Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration nennt man definitionsgemäß **pH-Wert** [5, S.178], obwohl diese Definition nicht ganz korrekt ist. Genauer müsste man wohl sagen, der **pH-Wert** ist der negative dekadische Logarithmus der **Hydroniumionen**-Aktivität [2, 3]. Der **pH-Wert** ist ein Maß dafür, wie sauer oder basisch eine wässrige Lösung reagiert, und nicht jedes **Hydroniumion** kann seine volle, saure Aktivität zeigen, wenn es durch andere Ionen der Lösung gebunden und abgeschirmt wird. Besonders bei hohen Ionenkonzentrationen fallen deshalb **pH-Wert**-Änderungen in der Wirklichkeit geringer als mit den üblichen Formeln berechnet aus.

In reinem Wasser gibt es keine störenden Ionen und daher entspricht in diesem speziellen Fall die **Hydroniumionen**-Aktivität exakt der **Hydroniumionen**-Konzentration. Der **pH-Wert** ( $-\lg[H^{\oplus}]$ ) beträgt also in reinem Wasser bei 22°C genau 7,0 [5, S.178]. Generell gilt für das temperaturabhängige Ionenprodukt des Wassers [5, S.178]:

$$pK_w = pH + pOH = 14 \tag{2}$$

## 6 Unterscheidung schwacher und starker Säuren oder Basen

Es gibt schwache und starke Säuren sowie Basen. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, Säurestärken und Basenstärken zu messen, zu vergleichen und zu berechnen. Während eine starke Säure wie Salzsäure in Wasser praktisch vollständig dissoziiert, also in  $H^{\oplus} + Cl^{\ominus}$  zerfallen ist, besteht bei der sehr viel schwächeren Essigsäure bei einer Konzentration von 1 mol pro Liter ein Verhältnis von 200:1 zwischen der Säure ( $CH_3COOH$ ) und ihrer Base ( $CH_3COO^{\ominus}$ ). Dieses Verhältnis beschreibt das Dissoziationsgleichgewicht und ist daher ein Maß für die Stärke einer Säure oder Base. Durch Anwendung des **Massenwirkungsgesetzes**<sup>16</sup> auf die Reaktionsgleichung bekommt man praktikable Formeln zur **pH-Wert**-Berechnung, wobei man sich die Arbeit durch eine Unterscheidung zwischen schwachen und starken Säuren bzw. Basen erleichtert. [5]

### 6.1 schwache Säuren

#### 6.1.1 Aziditätskonstante

Das Protolysegleichgewicht einer Säure in Wasser lässt sich folgendermaßen darstellen [5, S.175]:



<sup>15</sup>aber mathematisch eigentlich nicht korrekt [2]

<sup>16</sup>Der Quotient aus dem Produkt der Konzentrationen der Produkte und dem Produkt der Konzentrationen der Ausgangsstoffe ist konstant. Gleichgewichtskonstante =  $\frac{[Produkt][Produkt]}{[Edukt][Edukt]}$



Das **Massenwirkungsgesetz** für das in 3 auf der vorherigen Seite dargestellte Protolysegleichgewicht lautet [5]:

$$\frac{[B][H^{\oplus}(aq)]}{[S][H_2O]} = K \quad (4)$$

In stark verdünnten wässrigen Lösungen darf man näherungsweise die Wasserkonzentration als konstant ansehen und deshalb die Wasserkonzentration in die Gleichgewichtskonstante  $K$  einbeziehen [5, S.175]:

$$\frac{[B][H^{\oplus}(aq)]}{[S]} = K \cdot [H_2O] = K_s \quad (5)$$

Man nennt  $K_s$  die Säure-, Aziditäts-, oder Dissoziationskonstante. Starke Säuren wie  $HCl$ ,  $HBr$ ,  $HJ$ ,  $HClO_4$ ,  $H_2SO_4$  und  $HNO_3$  haben Dissoziationskonstanten oberhalb von 1, während schwache Säuren  $K_s$ -Werte unterhalb von  $10^{-4}$  aufweisen. Man arbeitet aber meistens mit dem negativen dekadischen Logarithmus dieser Konstante  $pK_s = -\lg K_s$ . [5, S.176]

### 6.1.2 Wasserstoffionenkonzentration

Die Wasserstoffionenkonzentration erhält man durch eine simple Umformung von Gleichung 5:

$$[H^{\oplus}(aq)] = K_s \cdot \frac{[S]}{[B]} \quad (6)$$

Die logarithmische Form dieser Gleichung nennt man Henderson-Hasselbalch-Gleichung.

$$pH = pK_s + \log \frac{[B]}{[S]} \quad (7)$$

Allerdings sind besonders bei schwachen Säuren die Konzentrationen der nicht dissoziierten Säuremoleküle und der aus diesen durch Protolyse gebildeten Base meistens unbekannt und deshalb kann eher durch Umformung dieser Gleichung das Verhältnis dieser Konzentrationen ermittelt werden.

Weiter führt eine Vereinfachung, die man besonders bei starken, aber auch bei schwachen Säuren machen kann. Im Gesetz der Ladungserhaltung kann man nämlich bei nicht zu niedrigen Säurekonzentrationen ohne großen Fehler die **Autoprotolyse** des Wassers vernachlässigen [5, S.182]:

$$[H^{\oplus}(aq)] = [B] + [OH^{\ominus}] \quad \approx \quad [H^{\oplus}(aq)] = [B] \quad (8)$$

Damit vereinfacht sich die Anwendung des **Massenwirkungsgesetzes** auf das Protolysegleichgewicht:

$$\frac{[H^{\oplus}(aq)]^2}{[S]} = K_s \quad (9)$$

Unter Berücksichtigung des Gesetzes der Massenerhaltung ( $[S] + [B] = C_0$ ) und der annähernden Gleichheit der Konzentrationen von  $[B]$  und  $[H^\oplus(aq)]$  kann man im Nenner des **Massenwirkungsgesetzes**  $[S]$  durch  $c_0 - [H^\oplus(aq)]$  ersetzen [5, S.182]:

$$\frac{[H^\oplus(aq)]^2}{c_0 - [H^\oplus(aq)]} = K_s \quad (10)$$

Die Gleichung 10 führt zu einer quadratischen Bestimmungsgleichung für die Wasserstoffionenkonzentration, die allerdings für wässrige Lösungen schwacher Säuren noch einmal vereinfacht werden kann. Da die Konzentration der Wasserstoffionen wesentlich kleiner als die Ausgangskonzentration ist, kommt man ohne großen Fehler zu einer einfachen Auflösung nach der Wasserstoffionenkonzentration [5, S.182]:

$$[H^\oplus(aq)] = \sqrt{K_s \cdot c_0} \quad \text{und} \quad pH = \frac{1}{2}(pK_s - \lg c_0) \quad (11)$$

### 6.1.3 Protolysegrad

Bezeichnet man in 3 auf Seite 6 die Ausgangskonzentration der Säure S als  $c_0$  und mit  $[S]$  die Konzentration der nicht dissoziierten Säuremoleküle, dann gilt zunächst das Gesetz der Massenerhaltung [5, S.180,182]:

$$c_0 = [S] + [B] \quad (12)$$

und für den Protolysegrad (allgemeiner: **Dissoziationsgrad**)  $\alpha$  [5, S.180]:

$$\frac{c_0 - [S]}{c_0} = \alpha = \frac{[B]}{c_0} \quad (13)$$

### 6.1.4 Konzentrationsberechnungen

Aus 13 lassen sich die Gleichgewichtskonzentrationen der undissoziierten Säure S und der durch Abgabe eines Protons aus ihr hervorgegangenen Base B berechnen, sofern der Protolysegrad  $\alpha$  und die Ausgangskonzentration der Säure vor Beginn der Protolyse bekannt sind [5, S.180]:

$$c_0 - [S] = c_0 \cdot \alpha \iff c_0 = c_0 \cdot \alpha + [S] \iff c_0 - c_0 \cdot \alpha = [S] \iff c_0(1 - \alpha) = [S] \quad (14)$$

Weil die Base B durch Abgabe eines Protons an ein Wassermolekül aus der Säure S entstanden ist, entspricht ihre Konzentration ( $[B] = c_0 - [S] = c_0 \cdot \alpha$ ) genau der Konzentration der hydratisierten Protonen, die in Gleichung 15 der Einfachheit halber als  $H^\oplus(aq)$  dargestellt werden.

$$[H^\oplus(aq)] = c_0 \cdot \alpha \quad (15)$$

### 6.1.5 Das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz

Auf das in 3 auf Seite 6 dargestellte Protolysegleichgewicht der Säure S lässt sich wie in 4 auf Seite 7 gezeigt das Massenwirkungsgesetzes anwenden. Setzt man in dieses gemäß der Gleichung 15 auf der vorherigen Seite  $c_0 \cdot \alpha$  für  $[B]$  und  $[H_3O^\oplus]$  sowie gemäß der Gleichung 14 auf der vorherigen Seite  $c_0(1 - \alpha)$  für  $[S]$  ein, dann erhält man unter der Voraussetzung einer ausreichenden Verdünnung das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz [5, S.180]:

$$\frac{[B][H_3O^\oplus]}{[S][H_2O]} = K \iff \frac{[B][H_3O^\oplus]}{[S]} = K_s \iff \frac{c_0^2 \cdot \alpha^2}{c_0(1 - \alpha)} = K_s \iff \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot c_0 = K_s \quad (16)$$

Für schwache Elektrolyte ( $\alpha \ll 0,05$ ) vereinfacht sich das nach  $\alpha$  aufgelöste Ostwaldsche Verdünnungsgesetz zu [5, S.181]:

$$\frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot c_0 = K_s \iff \frac{\alpha^2}{1} = \frac{K_s}{c_0} \iff \alpha = \sqrt{\frac{K_s}{c_0}} \quad (17)$$

## 6.2 starke Säuren

Starke Säuren mit  $pK_s$ -Werten unterhalb von 1 ( $HI, HClO_4, HBr, HCl, H_2SO_4$  und  $HNO_3$ <sup>17</sup>) protolysieren praktisch vollständig in wässriger Lösung, sodaß bei ihnen die Konzentration der zugegebenen Säure sehr schnell gegen Null geht und die Konzentration der hydratisierten Wasserstoffionen  $H^\oplus(aq)$  als eigentlicher Säure in der Lösung der Konzentration der Base entspricht [5, S.182]:

$$[S] + [B] = c_0 \approx [B] = c_0 = [H^\oplus(aq)] \quad pH = -lgc_0 \quad (18)$$

Für starke zweibasige Säuren wie die Schwefelsäure gilt angenähert [5, S.182]:

$$[H^\oplus(aq)] = 2c_0 \quad \text{und} \quad pH = -lgc_0 - 0,3 \quad (19)$$

Bei der wässrigen Lösung einer 0,1 molaren (0,1 M) starken Säure kann man eine vollständige Protolyse voraussetzen und dementsprechend annehmen, daß die Konzentration der Säure im Gleichgewichtszustand nahe Null ist. Deshalb ist dann die Konzentration der hydratisierten Wasserstoffionen 0,1 molar und der pH-Wert der negative dekadische Logarithmus davon, also 1. Eine 1 molare (1 M) starke Säure bewirkt eine Konzentration hydratisierter Wasserstoffionen von 1 mol/Liter, was einem pH-Wert von 0 ( $-lg1 = -0$ ) entspricht.

Leider entspricht diese einfache Rechnung offenbar nicht ganz der Realität, obwohl sie nach der simplen Definition des pH-Wertes korrekt ist. Der Fehler liegt in der Vernachlässigung der Wechselwirkung zwischen den  $Cl^\ominus(aq)$  und den  $H^\oplus(aq)$ -Ionen. Diese ionische Wechselwirkung reduziert die Aktivität der Hydroniumionen ungefähr auf die Hälfte, sodaß man einen pH-Wert von nur 0,3 ( $-\log 0,5$ ) misst. [2]

1 mol HCl hat eine Masse von 36,46 g. Eine einmolare Salzsäurelösung (1 M HCl) enthält also 36,46 g oder 3,646 % HCl (w/v). Nun versteht man auch das leider wieder einmal ohne Erklärung präsentierte Beispiel aus dem Chemieschulbuch des Klett-Verlages: Verdünnt

<sup>17</sup><http://www.tgs-chemie.de/pks-werte.htm>

man 1 Liter 3,65%ige Salzsäure mit einem **pH-Wert** von 0 in 9 Litern Wasser, dann nimmt die Wasserstoffionenkonzentration auf ein Zehntel ab und dementsprechend nimmt der **pH-Wert** um eine Stufe auf 1 zu.<sup>18</sup> Um 1 Liter einer 3,65%igen Salzsäure durch Verdünnung zu neutralisieren, muß man ihren **pH-Wert** um 7 Stufen anheben und benötigt dafür  $10^7 = 10$  Millionen Liter Wasser. Deshalb neutralisiert man lieber gefährliche Säuren, oder man versucht noch besser eine Rückgewinnung. Ätzend wirken saure Lösungen aber schon bei einem **pH-Wert** von 3 nicht mehr. [4, S.206]

### 6.3 starke Säuren extrem verdünnt

Tabelle 2: pH-Wert-Berechnung für HCl bis hin zu extrem niedrigen Konzentrationen

HCl-Konzentr.	$-\log([H_3O^{\oplus}] \text{ aus Autoprotolyse und Säure})$	pH-Wert
$10^1$	$-\log(10^{-7} + 10^1) = -\log(10,000000100000)$	-1,000000004
$10^0$	$-\log(10^{-7} + 10^0) = -\log(1,000000100000)$	-0,000000043
$10^{-1}$	$-\log(10^{-7} + 10^{-1}) = -\log(0,100000100000)$	0,999999566
$10^{-2}$	$-\log(10^{-7} + 10^{-2}) = -\log(0,010000100000)$	1,999995657
$10^{-3}$	$-\log(10^{-7} + 10^{-3}) = -\log(0,001000100000)$	2,999956573
$10^{-4}$	$-\log(10^{-7} + 10^{-4}) = -\log(0,000100100000)$	3,999565923
$10^{-5}$	$-\log(10^{-7} + 10^{-5}) = -\log(0,000010100000)$	4,995678626
$10^{-6}$	$-\log(10^{-7} + 10^{-6}) = -\log(0,000001100000)$	5,958607315
$10^{-7}$	$-\log(10^{-7} + 10^{-7}) = -\log(0,000002000000)$	6,698970004
$10^{-8}$	$-\log(10^{-7} + 10^{-8}) = -\log(0,000000110000)$	6,958607315
$10^{-9}$	$-\log(10^{-7} + 10^{-9}) = -\log(0,000000101000)$	6,995678626
$10^{-10}$	$-\log(10^{-7} + 10^{-10}) = -\log(0,000000100100)$	6,999565923
$10^{-11}$	$-\log(10^{-7} + 10^{-11}) = -\log(0,000000100010)$	6,999956573
$10^{-12}$	$-\log(10^{-7} + 10^{-12}) = -\log(0,000000100001)$	6,999995657

Verdünnt man eine starke Säure auf Konzentrationen unterhalb von  $10^{-7}$ , dann könnte man meinen, der **pH-Wert** errechne sich nach der vereinfachten Formel 18 auf der vorherigen Seite beispielsweise für eine Säureausgangskonzentration von  $10^{-8}$  zu  $pH = -\lg(10^{-7}) = 8$ . Das ist aber natürlich falsch, weil auch die schwächste Säure immer noch eine Säure bleibt und Wasser durch Zugabe winziger Säuremenge nicht basisch werden kann. Der Fehler liegt in der Vernachlässigung der **Autoprotolyse** des Wassers. Da die Zugabe einer Säure die durch **Autoprotolyse** des Wassers gebildete **Hydroniumionen**-Konzentration nicht verringern kann, muß man zur durch Zugabe einer Säure verursachten **Hydroniumionen**-Konzentration eigentlich immer noch die  $10^{-7}$  aus der **Autoprotolyse** hinzu addieren<sup>19</sup>.

Die Tabelle 2 zeigt dies für abnehmende HCL-Konzentrationen. Man sieht, daß bis hinunter zu Säurekonzentrationen von  $10^{-5}$  ohne relevanten Fehler die **Autoprotolyse** des Wassers vernachlässigt und getrost die vereinfachte Formel 18 auf der vorherigen Seite angewendet werden kann. Bei noch geringeren Säurekonzentrationen stammt aber ein erheblicher Teil der **Hydroniumionen** aus der **Autoprotolyse** des Wassers. Zugegebene Salzsäure in einer Konzentration von  $10^{-7}$  verdoppelt nur noch die in reinem Wasser ohnehin vorhandene **Hydroniumionen**-Konzentration, und bei noch geringeren Säurekonzentrationen beeinflusst die zugegebene Säure den **pH-Wert** des Wassers nur noch marginal.

<sup>18</sup>Dies gilt so natürlich nur unter Vernachlässigung der ionischen Wechselwirkung [2]

<sup>19</sup><http://www.peraugym.at/chemie/lh/ueph1.pdf>

## 6.4 schwache Basen

Schleimhäute werden bereits bei schwach basischen **pH-Werten** oberhalb von pH 7,8 gereizt. Unterhalb von pH 6,8 hingegen werden Metallteile angegriffen. Deshalb muß in Schwimmbädern der **pH-Wert** häufig gemessen und relativ genau auf etwa pH 7,2 eingestellt werden. Auch in Klärwerken und bei vielen chemischen Reaktionen müssen bestimmte **pH-Werte** eingestellt werden. [4, S.207]

Das Protolysegleichgewicht einer Base in Wasser lautet [5, S.176]:



Das **Massenwirkungsgesetz** für dieses Protolysegleichgewicht lautet [5, S.176]:

$$\frac{[BH^{\oplus}][OH^{\ominus}]}{[B][H_2O]} = K \quad (21)$$

In stark verdünnten wässrigen Lösungen darf man näherungsweise die Wasserkonzentration als konstant ansehen und deshalb die Wasserkonzentration in die Gleichgewichtskonstante  $K$  einbeziehen [5, S.176]:

$$\frac{[BH^{\oplus}][OH^{\ominus}]}{[B]} = K \cdot [H_2O] = K_b \quad (22)$$

Man nennt  $K_b$  die Basekonstante. Man arbeitet aber meistens mit dem negativen dekadischen Logarithmus dieser Konstante  $pK_b = -\lg K_b$ . [5, S.176]

Die Hydroxidionenkonzentration erhält man durch eine simple Umformung von Gleichung 22:

$$[OH^{\ominus}] = K_b \cdot \frac{[B]}{[BH^{\oplus}]} \quad (23)$$

Bei schwachen Basen ist allerdings das Verhältnis der Base zu ihrer protonierten Form, der Säure, nicht bekannt bzw. müsste aus dem  $K_b$ -Wert ermittelt werden. Bekannt sind aber die Beziehungen  $[B] + [BH^{\oplus}] = c_0$  nach dem Gesetz der Massenerhaltung sowie  $[H^{\oplus}] + [BH^{\oplus}] = [OH^{\ominus}]$  gemäß dem Gesetz der Ladungserhaltung, wobei  $H^{\oplus}$  aus der **Autoprotolyse** des Wassers stammt und in diesem Zusammenhang vernachlässigt werden darf. So erhält man ungefähr  $[BH^{\oplus}] = [OH^{\ominus}]$  und der Zähler in der Anwendung des **Massenwirkungsgesetzes** (in 21) vereinfacht sich zu  $[OH^{\ominus}]^2$ . Weil bei schwachen Basen die Ausgangskonzentration der Base viel größer als die Gleichgewichtskonzentration der Hydroxidionen ist, lässt sich die Auflösung des Massenerhaltungssatzes nach  $[B]$  wie folgt vereinfachen [5, S.183]:

$$\frac{[BH^{\oplus}][OH^{\ominus}]}{c_0 - [BH^{\oplus}]} = K_b \iff \frac{[OH^{\ominus}]^2}{c_0 - [OH^{\ominus}]} = K_b \iff \frac{[OH^{\ominus}]^2}{c_0} = K_b$$

Aufgelöst nach den Hydroxidionenkonzentration ergibt sich daraus [5, S.183]:

$$\frac{[OH^{\ominus}]^2}{c_0} = K_b \iff [OH^{\ominus}]^2 = K_b \cdot c_0 \iff [OH^{\ominus}] = \sqrt{K_b \cdot c_0} \quad (24)$$

Der negative dekadische Logarithmus daraus ist [5, S.183]:

$$pOH = \frac{1}{2}(pK_b - \lg C_0) \quad (25)$$

Aus der Beziehung 2 auf Seite 6 folgt bei 22°C[5, S.183]:

$$pH = 14 - \frac{1}{2}(pK_b - \lg C_0) \quad (26)$$

## 6.5 starke Basen

Ebenso ätzend wie die hydratisierten Protonen sehr saurer Lösungen sind die Hydroxidionen stark alkalischer Lösungen. Werden. Deshalb neutralisiert man lieber gefährliche **Laugen**, oder man versucht noch besser eine Rückgewinnung. [4, S.206]

Starke Basen sind z.B. Natronlauge bzw. in nicht gelöstem Zustand Natriumhydroxid (NaOH) und Kalilauge bzw. in nicht gelöstem Zustand Kaliumhydroxid (KOH). Die Molekularmasse von NaOH beträgt fast 40 Gramm. Wenn also wie im Schulchemiebuch des Klett-Verlages erwähnt [4, S.207], eine verdünnte Natronlauge 40 g NaOH pro Liter enthält, dann ist diese Lösung 1 **molar**. Wie der folgende Abschnitt erläutert, lassen sich der **pH-Wert** einer 1 M NaOH-Lösung sowie die Auswirkung einer Verdünnungsreihe auf den **pH-Wert** relativ leicht mit ausreichender Genauigkeit berechnen:

$$1MNaOH : pH = 14 + \lg c_0 = 14 + \lg 1[Mol/l] = 14 + 0 = 14$$

$$0,1MNaOH : pH = 14 + \lg c_0 = 14 + \lg 0,1[Mol/l] = 14 + (-1) = 13$$

$$0,01MNaOH : pH = 14 + \lg c_0 = 14 + \lg 0,01[Mol/l] = 14 + (-2) = 12$$

In wässrigen Lösungen starker Basen entspricht die Ausgangskonzentration der im Gleichgewicht fast vollständig protonierten Base ( $[B] \approx 0$ ) praktisch der Hydroxidionenkonzentration im Gleichgewicht ( $[BH^\oplus] = [OH^\ominus]$ ) und daher folgt aus  $[B] + [BH^\oplus] = c_0$  nach dem Gesetz der Massenerhaltung [5, S.183]:

$$[OH^\ominus] = c_0 \quad \text{und} \quad pH = 14 + \lg c_0 \quad (27)$$

## 7 Zusammenfassend erhält man wichtige Gleichungen

Durch Einsetzen der Gleichungen 6 auf Seite 7 und 23 auf der vorherigen Seite in die Beziehung 1 auf Seite 5 folgende Beziehung [5]:

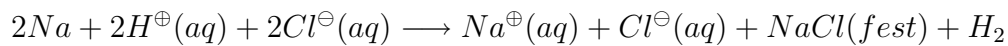
$$K_s \cdot K_b = K_w \quad (28)$$

In logarithmischer Schreibweise ergibt sich:

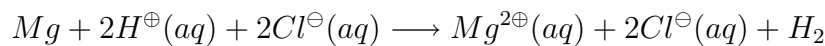
$$pK_s + pK_b = pK_w = 14 \quad (29)$$

## 8 Reaktionen saurer Lösungen mit Metallen

Unedle Metalle wie Natrium und Magnesium reagieren in sauren Lösungen mit dem hydratisierten Proton, indem sie ihm ein Elektron abgeben. So entsteht atomarer Wasserstoff, der dann molekularen Wasserstoff bildet und als Gas aus der Flüssigkeit entweicht, während positiv geladene Metallionen zurückbleiben. Wenn in der sauren Lösung auch negativ geladene Säurerestionen vorhanden sind, dann können diese mit den Metallkationen gelöste Salze bilden, die bei Überschreitung des Löslichkeitsproduktes teilweise ausfallen. [4]



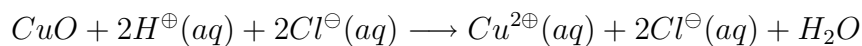
Diese Darstellung soll andeuten, daß ein Teil des gebildeten Kochsalzes ausfällt, wenn in einer sauren Lösung soviel Natrium mit Salzsäure reagiert, daß das Löslichkeitsprodukt von NaCl überschritten wird. Normalerweise stellt man solche Reaktionen aber einfach wie folgt dar:



Das Chemieschulbuch von Klett erweckt allerdings den falschen Eindruck eines grundsätzlichen Unterschiedes zwischen den Reaktionen von Natrium und Magnesium mit Salzsäurelösungen. Es behauptet nämlich, Natriumchlorid falle als weißer Niederschlag aus, während Magnesiumchlorid in Lösung bleibe [4, S.200]. In Wirklichkeit ist der Unterschied nur ein quantitativer, weil in Wasser bei 20°C von  $MgCl_2$  mit 1,67 kg/l [6] eine größere Menge gelöst werden kann, als von  $NaCl$  mit „nur“ 0,357 kg/l [7]. Falsch ist auch der violett unterlegte Merksatz des Chemieschulbuches, nachdem die von unedlen Metallen in sauren Lösungen gebildeten Salze häufig gelöst vorliegen [4, S.200]. Tatsächlich liegen diese Salze immer zumindest teilweise gelöst vor. Nur der über das jeweilige Löslichkeitsprodukt hinaus gehende Anteil des Salzes ist unlöslich und fällt als Niederschlag aus.

## 9 Reaktionen saurer Lösungen mit Metalloxiden

Während reines Kupfer mit Salzsäurelösungen nicht reagiert, bildet Kupferoxid in verdünnter Salzsäure ein Salz [4, S.200].



## Quellenverzeichnis

[1] 3

Guido Bauersachs: *Hydroxyverbindungen (Alkohole) und Ether*.  
<http://www.guidobauersachs.de/oc/hydro.html>

[2] 5, 15, 6.2, 18

Dipl.-Ing. Uwe Biesen: *Messung der Leitfähigkeit von Wasser*.  
<http://home.t-online.de/home/uwe.biesen/campquest.htm>

- [3] 1, 5  
Ralf Eberhardt, Physikalisch-Technische Bundesanstalt: *Metrologische Rückführung des pH-Wertes*. [http://www.ptb.de/de/org/3/31/313/ph\\_1.htm](http://www.ptb.de/de/org/3/31/313/ph_1.htm)
- [4] 1, 1, 2, 3, 12, 4, 6.2, 6.4, 6.5, 8, 9  
Werner Eisner, Paul Gietz, Axel Justus, Werner Schierle, Michael Sternberg: *elemente chemie - Nordrhein-Westfalen 9/10. Unterrichtswerk für Gymnasien*. 2. Auflage. 1994, Ernst Klett Verlag, Stuttgart, Düsseldorf, Leipzig
- [5] 1, 2, 3, 4, 5, 1, 5, 6, 6.1.1, 6.1.1, 6.1.1, 6.1.1, 6.1.2, 6.1.2, 6.1.2, 6.1.3, 6.1.3, 6.1.4, 6.1.5, 6.1.5, 6.2, 6.2, 6.4, 6.4, 6.4, 6.4, 6.4, 6.4, 6.4, 6.5, 7  
H.-G. Henning, W. Jugelt, G. Sauer: *Praktische Chemie für Mediziner und Naturwissenschaftler*. 3. überarbeitete Auflage, 1976, Verlag Harri Deutsch, Thun und Frankfurt am Main ISBN 3 87144 271 2
- [6] 8  
NSC Minerals Inc.: *Material safety data sheet Magnesium Chloride*.  
[http://www.nscminerals.com/section\\_pics/MSDS\\_Magnesium\\_Chloride.pdf](http://www.nscminerals.com/section_pics/MSDS_Magnesium_Chloride.pdf)
- [7] 8  
NSC Minerals Inc.: *Material safety data sheet Sodium Chloride*.  
[http://www.nscminerals.com/section\\_pics/MSDS\\_Sodium\\_Chloride.pdf](http://www.nscminerals.com/section_pics/MSDS_Sodium_Chloride.pdf)
- [8] 1, 3  
Thomas Wohlhaupter: *Säure-Base-Begriff*. <http://www.tomchemie.de/saeure.htm>