

Kapitel 7:

Saure und alkalische Lösungen

Wasser ist das weitaus wichtigste Lösungsmittel, unter anderem weil sich der größte Teil der Stoffwechselfvorgänge (Stoffumwandlungsprozesse) in lebenden Zellen in wässriger Lösung abspielt. Eine wässrige Lösung kann bei schwerflüchtigen gelösten Substanzen näherungsweise als geschlossenes System betrachtet werden, wo reagierende Stoffe in einem dynamischen Gleichgewicht miteinander stehen. Lebende Zellen versuchen daher über die Temperatur (Körpertemperatur), mit Katalysatoren (Enzyme) und durch permanente Störung von Gleichgewichten die Reaktionsrichtung in ihrem Sinne zu beeinflussen. Die Vorgänge in wässriger Lösung werden aber noch von einem weiteren Faktor maßgeblich beeinflusst: Vom Vorhandensein von Säuren und Basen.

An den Säuren, welche oft die Chemie schlechthin verkörpern, haftet ein schlechtes Image: Sie sollen Stoffe auflösen und fast alles ätzen können (es geht das Gerücht um, dass die Mafia mit Hilfe von Säuren Menschen verschwinden lässt). Meist ist ihr Auftritt viel weniger spektakulär, etwa wenn es darum geht Mahlzeiten zu verfeinern oder Getränke frischer schmecken zu lassen (Kohlensäure). Ihren Ruf verdanken sie dem Umstand, dass sie manchmal in der Lage sind, ungeladene Stoffteilchen mit einer Ladung zu versehen, wodurch deren Löslichkeit stark erhöht wird. Dasselbe gilt für die großen Gegenspieler der Säuren, die Basen.

Aber auch das Gegenteil ist möglich: Lösliche Stoffe können der Ladung beraubt werden und so in eine unlösliche Form übergeführt werden (Ausflocken von Eiweißmolekülen in saurer Milch). Durch solche Vorgänge können Stoffumwandlungsprozesse in wässriger Lösung massiv gestört werden. Lebende Organismen müssen sich daher vor dem Einfluss von Säuren und Basen schützen.

Säuren und Basen bilden in wässriger Lösung auch dynamische Gleichgewichte aus. Die Erkenntnisse aus der Gleichgewichtslehre in Kapitel 6 ermöglichen nun das bessere Verständnis der Vorgänge in sauren und alkalischen (basischen) Lösungen.

Der Partikelgleichung (*L Reaktionsgleichung und Partikelgleichung*) kommt hier eine besondere Bedeutung zu: Wir lernen im nächsten Lernschritt mit dem Ion H_3O^+ ein Teilchen kennen, das nur in wässriger Lösung, nie aber als Stoffteilchen existiert. Reaktions- (Stoff-) gleichungen sind mir ihm also gar nicht zu formulieren. Bei Säure-Base Reaktionen ist zudem oft ein bestimmtes Ion einer Ionenverbindung für die Reaktion verantwortlich und nicht beide Ionen der Ionenverbindung. Die Gleichungen können daher als Partikelgleichung einfacher und aussagekräftiger gehalten werden.



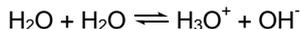
□ Der saure Regen, die Wasserhärte, kohlensäurehaltiges Mineralwasser, Brausetabletten

Das Protolysengleichgewicht des Wassers

Wie man durch elektrische Leitfähigkeitsmessungen nachweisen kann, enthält auch reines Wasser eine sehr kleine Konzentration an Ionen (elektrisch geladene Teilchen). Diese entstehen aus Wassermolekülen wie folgt:

Das fett gezeichnete H des oberen Wassermoleküls hängt über eine H-Brücke (--) an einem O-Atom des Nachbarmoleküls. Wegen der Eigenbewegung kann es auf dieses übertreten, wobei es wegen der hohen EN von O sein Elektron zurücklässt. Man bezeichnet diesen Vorgang als Protonenübertragung (weil ein H^+ nur noch ein Proton darstellt) oder als Dissoziation (von lat. für Trennung). Es entstehen die Ionen H_3O^+ und OH^- . Diese beiden Ionenarten sind in allen wässrigen Lösungen vorhanden. Das Ion H_3O^+ heißt Hydroxonium-Ion und das Ion OH^- wird Hydroxid-Ion genannt.

Ganz offensichtlich läuft in Wasser nicht nur die eben genannte Protolyse (lyse: (Stoff)zersetzung, proto: durch Protonen bewirkt) ab, da sonst Wasser von selbst zu einem Salz (Feststoff) würde. Protonen können auch von einem H_3O^+ auf ein Hydroxid-Ion OH^- übertreten, wodurch wiederum zwei Wassermoleküle gebildet werden. Es stellt sich demzufolge ein dynamisches Gleichgewicht (sog. Protolysengleichgewicht) ein, das man wie folgt formulieren kann:



Die sehr schwache Leitfähigkeit von reinem Wasser deutet darauf hin, dass im Gleichgewicht die Konzentrationen der beiden Ionen sehr klein sind: bei 22°C sind sie je 10^{-7} mol/L. Stellt man für dieses Gleichgewicht das Massenwirkungsgesetz auf (L Die Gleichgewichtskonstante K), so enthält der Quotient im Nenner den Ausdruck $c(H_2O) \cdot c(H_2O)$. Weil bei kleinen Mengen von gelösten Stoffen (≤ 2 mol/L) der mittlere Abstand zwischen den Wassermolekülen ungefähr wie in reinem Wasser ist (wegen vorhandener Hohlräume im Wasser), ist das Produkt $c(H_2O) \cdot c(H_2O)$ näherungsweise konstant. Daher gibt man in diesem Fall statt einer Gleichgewichtskonstante K das so genannte Ionenprodukt an:

$$K_w = c(H_3O^+) \cdot c(OH^-) = 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$$

Im Vergleich zur Gleichgewichtskonstante K fehlt darin der Nenner ($c^2(H_2O)$). K_w ist temperaturabhängig. Der oben angegebene Wert gilt für 22°C.



L 45

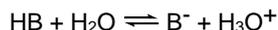
Fragen zu L 45

1. Wie groß ist $c(H_2O, l)$ von reinem Wasser? (Annahme: 1L = 1000g)
2. Mit der Lösung aus Aufgabe 1 kann das Verhältnis zwischen den H_2O Molekülen und dem Ionenpaar H_3O^+/OH^- berechnet werden. Wie groß ist es?
3. Durch Zugabe von 40 g (1 mol) des Salzes NaOH(s) wird die Konzentration an OH^- - Ionen in einem Liter Wasser künstlich erhöht. Wie hoch muss entsprechend dem Ionenprodukt die $c(H_3O^+)$ in der Lösung neu sein?

Der pH-Wert wässriger Säurelösungen

H_3O^+ -Ionen und OH^- -Ionen haben eine große Bedeutung, weil sie gemäß dem Protolysengleichgewicht in der Lage sind Protonen (H^+) abzugeben bzw. aufzunehmen. Wenn sie Protonen an fremde Stoffteilchen abgeben oder von ihnen aufnehmen, erhalten die betroffenen Stoffe eine elektrische Ladung. Oftmals so, dass sie löslich werden. In reinem Wasser sind die Konzentrationen von H_3O^+ und OH^- sehr klein, die besprochenen Effekte demnach auch. Es besteht aber die Möglichkeit die Konzentrationen von H_3O^+ und OH^- zu erhöhen. Nun gibt es keine üblichen Stoffe, welche H_3O^+ -Ionen als Stoffteilchen enthalten, hingegen existieren Stoffe, die in Wasser H_3O^+ -Ionen erzeugen können. Wegen dem sauren Geschmack, den sie durch die zusätzlichen H_3O^+ -Ionen in Wasser (deshalb auch im Speichel) erzeugen, nennt man sie Säuren. Säuren sind Stoffteilchen, die (dem Wasser) Protonen spenden (Definition nach Brønsted).

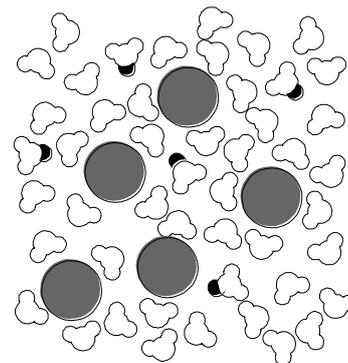
Die Säuren bilden dabei mit Wasser einen dynamischen Gleichgewichtszustand aus. Eine Säure kann allgemein mit dem Symbol HB abgekürzt werden. Sie setzt sich zusammen aus dem H^+ (das abgebbare Proton) und B^- (der Rest der Säure). B^- darf als konkreter Säurerest (also nicht in der verallgemeinerten Form) auch eine andere Ladung tragen, muss sich aber von der Säure durch ein H und eine positive Ladung unterscheiden. Das dynamische Gleichgewicht einer Säure in der verallgemeinerten Form in Wasser lautet demnach:



Eine starke Säure erzeugt viele H_3O^+ -Ionen, das Gleichgewicht liegt dann stark rechts, schwache Säuren entsprechend wenige, das Gleichgewicht liegt dann eher links. Die H_3O^+ -Konzentration einer wässrigen Säurelösung wird aus praktischen Gründen mit dem pH-Wert (von potentia hydrogenii) angegeben. Es ist der negative Zehnerlogarithmus der H_3O^+ -Ionen Konzentration.

$$\text{pH} = -\lg c(\text{H}_3\text{O}^+)$$

Beispiele: a) $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-5} \text{ mol/L}$ und $-\lg 10^{-5} = 5 \rightarrow \text{pH} = 5$
b) $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 0.02 \text{ mol/L}$ und $-\lg 0.02 = 1.7 \rightarrow \text{pH} = 1.7$



Die starke Salzsäure HCl reagiert in Wasser praktisch vollständig zu Cl^- und Hydroxonium-Ionen H_3O^+ .

L 46

Fragen zu L 46

1. Welche Formeln haben die Säurereste von HNO_3 , HCO_3^- und NH_4^+ ?
Welche Formeln haben die Säurereste der sauer reagierenden Teilchen in den Stoffen $\text{NaHSO}_4(\text{aq})$, $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq})$ und $\text{NaH}_2\text{PO}_4(\text{aq})$?
2. HCl gilt als sehr starke Säure, sie erzeugt praktisch zu 100% H_3O^+ -Ionen. Wie lautet ihr Protolysengleichgewicht in Wasser und welchen pH hat eine Salzsäure der Ursprungskonzentration $c(\text{HCl}, \text{aq}) = 0.1 \text{ mol/L}$ unter Vernachlässigung der schon vorher vorhandenen $c(\text{H}_3\text{O}^+)$?
3. Wie hoch ist gemäß dem Ionenprodukt von Wasser die $c(\text{OH}^-)$ bei der Lösung in Aufgabe 2.

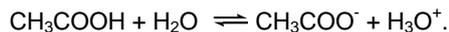
Säuren

Kapitel 7: Saure und alkalische Lösungen

Die Stärke einer Säure kann man sehr einfach bestimmen, indem man eine bekannte Menge dieser Säure in Wasser löst und die H_3O^+ -Ionenkonzentration im Gleichgewicht misst (Messung des pH-Wertes). Daraus lässt sich eine Gleichgewichtskonstante berechnen. Gleichgewichtskonstanten für Säuren können in Tabellenwerken nachgeschlagen werden. Mit ihnen lassen sich umgekehrt die pH-Werte wässriger Säurelösungen bestimmen, falls die Stoffmengenkonzentrationen der Säure bekannt sind.

Wir wollen in diesem Lehrgang eine einfachere Methode anwenden. Sie basiert auf dem Umstand, dass pH-Werte logarithmische Werte sind, bei denen auch größere Fehler bei der Bestimmung der Konzentration der Hydroxonium-Ionen nur geringfügige Abweichungen im pH-Wert zur Folge haben. (Erst ein Fehler um Faktor 10 führt zu einer pH-Änderung um 1). Bei dieser vereinfachten Methode wird der Anteil der Säureteilchen, welche Hydroxonium-Ionen produzieren, auf ganze Zehnerpotenzen gerundet.

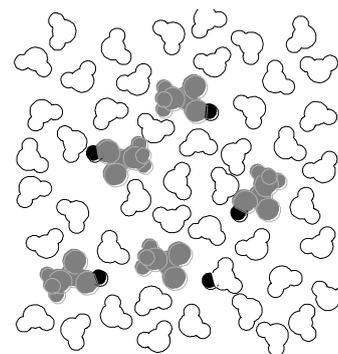
Die Essigsäure gilt als schwache Säure. Nur etwa 1 Molekül von 100 Essigsäuremolekülen (gerundet!) reagiert mit Wasser und erzeugt ein H_3O^+ -Ion, gemäß



Bei einer ursprünglichen Essigsäurekonzentration von 0.1 mol/L ist die Konzentration der produzierten H_3O^+ (und natürlich auch der Acetat-Ionen CH_3COO^-) hundertmal kleiner, also 0.001 mol/L = 10^{-3} mol/L. Der pH-Wert ist 3, was nun ganz einfach berechnet werden kann. Bei dieser Rechnung wurde die Konzentration der ursprünglich vorhandenen H_3O^+ -Ionen aus der Autoprotolyse des Wassers vernachlässigt, weil sie wesentlich kleiner ist als die Konzentration der neu produzierten H_3O^+ -Ionen.

Bei starken Säuren reagieren näherungsweise alle Säureteilchen zu Hydroxonium-Ionen und ihrem Säurerest, der pH-Wert wäre dann entsprechend tiefer, bei einer Säurekonzentration von 0.1 mol/L = 10^{-1} mol/L = 1!

Angaben zur Stärke verschiedener anderer Säuren könne der Tabelle T1 hinten im Buch entnommen werden.



Bei der Essigsäure CH_3COOH bleibt der größte Teil der Moleküle in wässriger Lösung intakt. Sie ist eine schwache Säure.

L 47

Fragen zu L 47

1. Welchen pH-Wert hat eine wässrige Lösung von KHSO_4 der Konzentration 0.01 mol/L?
2. Eine wässrige Lösung von Schwefelsäure H_2SO_4 der Konzentration 0.01 mol/L hat nicht einen pH von 2, sondern etwa 1.7. Worauf ist diese Differenz zurückzuführen?
3. Wie viele mol Ammoniumchlorid NH_4Cl enthält ein Liter einer wässrigen Lösung dieses Salzes mit pH 4?

Der pH-Wert alkalischer (basischer) Lösungen

Kapitel 7: Saure und alkalische Lösungen

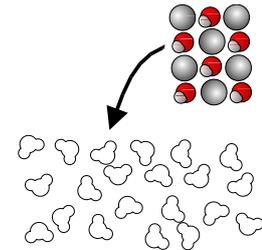
Das chemische Gegenstück zu sauren Lösungen sind die sog. alkalischen oder basischen Lösungen. Der Name „alkalisch“ stammt vom arabischen „al kalja“, was die aus der Asche von See- und Strandpflanzen durch Wasser ausgelaugten Stoffe bedeutet. Solche wässrigen Auszüge enthalten Natrium- und Kaliumverbindungen. Alkalische Lösungen fühlen sich seifig-schlüpfrig an und vermögen Säurelösungen zu neutralisieren. Gemäß dem Ionenprodukt des Wassers $c(\text{H}_3\text{O}^+) c(\text{OH}^-) = 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ wird dabei eine Verringerung der $c(\text{H}_3\text{O}^+)$ durch eine Erhöhung der $c(\text{OH}^-)$ erreicht. Alkalische Lösungen zeichnen sich denn auch durch eine - im Vergleich mit reinem Wasser - erhöhte $c(\text{OH}^-)$ aus. Die einfachste Möglichkeit zur Erhöhung der $c(\text{OH}^-)$ ist die Zugabe von Salzen, welche Hydroxid-Ionen als Stoffteilchen enthalten, wie Kaliumhydroxid (KOH) oder Natriumhydroxid (NaOH).

Die wässrige Lösung von Natriumhydroxid heißt Natronlauge. Natronlauge ätzt Haut und Schleimhäute (sehr gefährlich fürs Auge!); daher wird NaOH(s), ein weißer Feststoff, Ätznatron genannt.

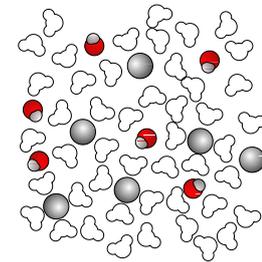
Durch Auflösen von NaOH(s) erhöht man die $c(\text{OH}^-)$ direkt, weil neben Natrium-Ionen auch Hydroxid-Ionen OH^- in Lösung gebracht werden. In reinem Wasser betragen die Konzentrationen der beiden Ionen H_3O^+ und OH^- je 10^{-7} mol/L (pH = 7; neutral). In alkalischen Lösungen, in denen die $c(\text{OH}^-)$ größer und die $c(\text{H}_3\text{O}^+)$ kleiner ist, sind die pH-Werte größer als 7. (Zur Erinnerung: Ein pH-Wert von 9 bedeutet, dass die $c(\text{H}_3\text{O}^+)$ 10^{-9} mol/L ist, was eben weniger als 10^{-7} mol/L ist.) Vermeiden Sie unbedingt Gleichungen, welche die Reaktion von NaOH oder anderen Hydroxiden mit Wasser beschreiben sollen. Es handelt sich hier um reine Auflösungs Vorgänge, welche allenfalls mit der Gleichung $\text{NaOH(s)} \rightarrow \text{NaOH(aq)}$ beschrieben werden können.

Im Gegensatz dazu gibt es keine Säuren, mit denen die $c(\text{H}_3\text{O}^+)$ in Wasser direkt (d.h. ohne vorgängige Reaktion der Säuren) erhöht werden kann, weil es keine Säuren gibt, welche H_3O^+ -Ionen als Stoffteilchen enthalten! Bei Säuren müssen die Hydroxonium-Ionen immer zuerst aus Wasser und Säure durch Protonenübertragung erzeugt werden.

Vor dem Auflösen eines NaOH(s)-Kristalls:



Nach dem Auflösen. Man beachte die Erhöhung der $c(\text{OH}^-)$  :



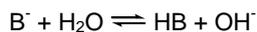
L 48

Fragen zu L 48

1. Schreiben Sie sich aus L Das Protolysengleichgewicht des Wassers das Protolysengleichgewicht heraus. Können Sie mit ihren Kenntnissen über die Störungen der Gleichgewichte erklären, warum bei Zugabe von OH^- -Ionen die $c(\text{H}_3\text{O}^+)$ sinkt? (Vergleichen Sie dazu auch mit der Frage 2 aus L Störungen der Gleichgewichte). Verändert sich bei diesem Vorgang die $c(\text{OH}^-)$ nach Zugabe überhaupt nicht?
2. Welche $c(\text{OH}^-)$ hat eine Lösung mit 40 g NaOH(aq)/L? Wie groß ist die $c(\text{H}_3\text{O}^+)$ und der pH?
3. Welche Konzentration an KOH enthält eine wässrige Lösung dieses Salzes mit pH 9?

Basen

Nach der Definition von Brønsted sind Basen Stoffteilchen, welche (aus dem Wasser) Protonen aufnehmen können. Gemäß der Gleichung



werden in Wasser OH^- -Ionen erzeugt. (Das Symbol B^- steht für eine beliebige Base, das Teilchen muss nicht zwingend negativ geladen sein. Es muss sich aber vom dazugehörigen Teilchen rechts in der Gleichung um ein H^+ unterscheiden.)

Auf diese Art und Weise erhält man alkalische Lösungen, welche nicht durch Auflösen von hydroxidhaltigen Salzen in Wasser entstehen. Wie die H_3O^+ -Ionen bei den Säuren, werden die OH^- -Ionen erst im Wasser gebildet. Natürlich stehen auch hier die beiden Ionen über das Protolysengleichgewicht im Wasser in Beziehung zueinander:

$$c(OH^-) \cdot c(H_3O^+) = 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2.$$

Beim Auflösen von Basen in Wasser steigen die pH-Werte an, weil sich die $c(H_3O^+)$ verringert.

So wie es starke und schwache Säuren gibt, existieren auch starke und schwache Basen. Bei den schwachen Basen liegen die Gleichgewichte der Reaktion mit Wasser eher links, bei den starken rechts. Die ungefähren Lagen der Gleichgewichte von wichtigen Basen in Wasser sind ebenfalls in Tabelle 1 festgehalten. Dazu ein Rechnungsbeispiel mit der Base NH_3 (Ammoniak) in wässriger Lösung:

Gemäß T1 liegt im Gleichgewicht $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$ etwa 1 von 100 NH_3 -Molekülen als NH_4^+ (Ammonium)-Ion vor. Beim Auflösen von 0.1 mol Ammoniak in einen Liter Lösung sind dies etwa 10^{-3} mol/L Ammonium-Ionen und ebenso viele Hydroxid-Ionen. Der pOH (der negative Zehnerlogarithmus der OH^- -Ionenkonzentration) ist folglich 3 und der pH 11.

L 49

Fragen zu L 49

1. Welche Stoffteilchen enthalten die folgenden Stoffe und welche davon gehören zu den Basen?
 $Na_2HPO_4(s)$, $NH_4CH_3COO(s)$, $Na_2CO_3(s)$, $NH_3(g)$, $Ca_3(PO_4)_2(s)$
2. Welchen pH-Wert hat eine Lösung, welche den Stoff Natriumacetat in einer Konzentration von 0.2 mol/L enthält.
3. Eine wässrige Natriumphosphat-Lösung hat pH 10. Wie viele Gramm Natriumphosphat Na_3PO_4 sind in einem Liter dieser Lösung gelöst?

Die Neutralisation reiner Säuren mit reinen Basen

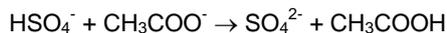
Reaktionen mit Reinstoffen sind in der Chemie eher unüblich, da sie normalerweise nur dann zufrieden stellend verlaufen, wenn die beteiligten Stoffe flüssig oder gasförmig sind und sich somit ausreichend vermischen können. Im Hinblick auf den nächsten Lernschritt (*Die Neutralisation von Säuren mit Basen in wässriger Lösung*) werden hier die Vorgänge vereinfacht, ohne die Anwesenheit von Wasser als Lösungsmittel, beschrieben.

Die in T1 aufgeführten Werte für die Säuren- und Basenstärken spielen bei der Reaktion einer Säure mit einer Base nur am Rand eine Rolle, weil die Werte nur für Reaktionen mit Wasser gelten, d.h. der Reaktionspartner der Säuren und Basen ist Wasser. Die Werte geben aber Auskunft darüber, ob ein Teilchen Protonen eher aufnimmt oder abgibt. Es dürfte einleuchten, dass die Reaktion zwischen einem Teilchen, das gerne Protonen abgibt und einem, das gerne Protonen aufnimmt, nahezu vollständig abläuft.

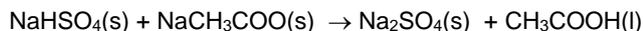
Was erhält man, wenn man den Stoff $\text{NaHSO}_4(\text{s})$ mit dem Stoff $\text{NaCH}_3\text{COO}(\text{s})$ sorgfältig zerreibt und zur Reaktion bringt? Als Säure (Protonenspender) wirkt das Teilchen HSO_4^- und als Base (Protonenakzeptor) das Teilchen CH_3COO^- . Der linke Teil der Partikelgleichung lautet also:



Den rechten Teil erhält man, wenn man das Proton von der Säure zur Base transferiert. Es entstehen SO_4^{2-} und CH_3COOH . Die Partikelgleichung lautet vollständig:



Die Reaktionsgleichung (enthält die Stoffe, welche aus den Partikeln gebildet werden):



Man erkennt, dass aus der Base CH_3COO^- eine Säure (Essigsäure) entsteht. Das Wort Neutralisation bezieht sich hier auf den Vorgang des Protonenaustauschs, der das Verschwinden der ursprünglichen Säure und Base zur Folge hat. Es bedeutet aber nicht, dass dabei eine neutrale (weder als Säure- noch als Base wirksame) Stoffmischung entsteht.

L 50

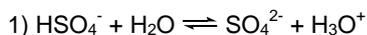
Fragen zu L 50

1. Wie lautet Partikelgleichung und Reaktionsgleichung für die Neutralisationsreaktion von $\text{HCl}(\text{g})$ mit $\text{NaOH}(\text{s})$?
2. Kommt Chlorwasserstoff $\text{HCl}(\text{g})$ in Kontakt mit Ammoniak $\text{NH}_3(\text{g})$ entsteht ein weißer Rauch. Woraus besteht dieser Rauch?
3. Wie viele mol $\text{HCl}(\text{g})$ benötigt die Neutralisation von 7.4 g Calciumhydroxid?

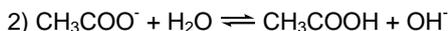
Die Neutralisation von Säuren und Basen in wässriger Lösung

Der Hauptunterschied der Neutralisation von Säuren und Basen in wässriger Lösung zu den Vorgängen, wie sie im letzten Lernschritt beschrieben wurden, liegt darin, dass die sauren und basischen Stoffteilchen in verdünnter wässriger Lösung (Konzentration der gelösten Stoffteilchen um 1 mol/L) kaum je direkt miteinander in Berührung kommen. (Vgl. dazu die Abbildung in *L Stoffmengenkonzentrationen*). Die Vorgänge, die trotzdem zur Neutralisation führen, werden am Beispiel der Reaktion von gleich großen Mengen von $\text{NaHSO}_4(\text{aq})$ mit $\text{NaCH}_3\text{COO}(\text{aq})$ folgendermaßen beschrieben:

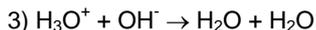
Das Hydrogensulfat-Ion erhöht als starke Säure die $c(\text{H}_3\text{O}^+)$:



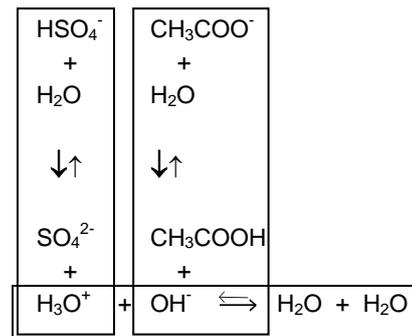
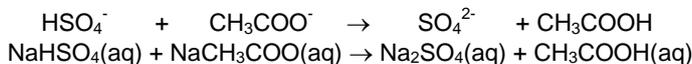
Das Acetat-Ion erhöht hingegen die $c(\text{OH}^-)$, aber nur schwach:



In beiden Fällen wird das Protolysengleichgewicht in Wasser gestört und das Ionenprodukt $c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ drastisch überschritten. Folglich setzt die Neutralisationsreaktion ein:



Durch diese Reaktion wird im Gleichgewicht 1) H_3O^+ entfernt und im Gleichgewicht 2) OH^- . Um die Gleichgewichte in den Gleichungen 1) und 2) aufrechtzuerhalten, werden die beiden aus HSO_4^- und CH_3COO^- nachproduziert. Dabei wird wiederum das Protolysengleichgewicht im Wasser gestört und die Neutralisationsreaktion setzt ein. Die wechselseitigen Störungen finden dann ein Ende, wenn weder H_3O^+ noch OH^- nachproduziert werden können. Dann liegen aber keine HSO_4^- -Ionen mehr vor, sondern nur noch SO_4^{2-} -Ionen und auch keine CH_3COO^- -Ionen, sondern nur noch Moleküle CH_3COOH . Die Nettopartikelgleichung (enthält nur Edukte und Produkte, welche bei der Addition von Gleichungen 1),2) und 3) nicht weggekürzt werden) und Reaktionsgleichung lauten dann:



Die Verknüpfung der drei Gleichgewichte bei der Neutralisation in wässriger Lösung. Die vorherrschende Reaktionsrichtung in den gestörten Gleichgewichten ist etwas fetter dargestellt.

L 51

Fragen zu L 51

- Es wird 1 Liter wässriger Lösung enthaltend 0.1 mol NaHSO_4 und 0.1 mol NaCH_3COO hergestellt. Um welchen Faktor wird im ersten Moment des Auflörens der beiden Salze – also vor Einstellung der Protolysengleichgewichte – das Ionenprodukt in Wasser überschritten?
- Welche Unterschiede ergeben sich bei der Partikelgleichung bzw. Reaktionsgleichung der Reaktion der beiden Stoffe NaHSO_4 und NaCH_3COO in wässriger Lösung verglichen mit derselben Reaktion in Form ihrer Reinstoffe ohne Beteiligung von Wasser?
- Welchen pH-Wert hat die Lösung aus Frage 1 nach erfolgter Neutralisation?

Pufferlösungen

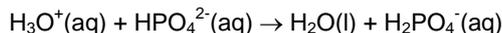
Kapitel 7: Saure und alkalische Lösungen

Lebewesen sind auf konstante pH-Werte angewiesen, sei das im Blut oder in der Zellflüssigkeit, denn darin vorhandene Biokatalysatoren (Enzyme) wirken nur bei bestimmten pH-Werten. So hat Blut z.B. einen pH von 7,4; geringfügige Abweichungen (0,1 Einheiten) können bereits tödlich sein. Aus diesem Grund ist dem pH-Wert in Medizin, Biochemie oder Biologie größte Beachtung zu schenken.

Einigermaßen konstante pH-Werte erreicht man durch den Einsatz von Pufferlösungen. Das sind Lösungen, deren pH sich bei Zusatz beschränkter Mengen fremder Säuren oder Basen nur geringfügig ändert, weil diese durch in der Lösung gelöste Basen oder Säuren "abgefangen" werden.

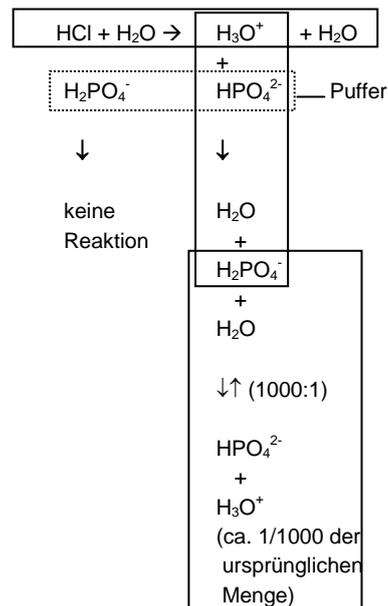
Pufferlösungen enthalten stets mindestens ein sog. Säure/Base-Paar, d. h. zwei Teilchen, die sich nur um ein Proton H^+ unterscheiden; man spricht von der korrespondierenden Säure (das protonenreichere Teilchen) bzw. von der korrespondierenden Base (das protonenärmere Teilchen) des betreffenden Säure/Base-Paars.

Wichtig ist der sog. Phosphat-Puffer, der zu gleichen Teilen $H_2PO_4^-(aq)$ und $HPO_4^{2-}(aq)$ enthält und etwa pH 7 hat. Wird fremde Säure zugefügt, so werden die zusätzlichen $H_3O^+(aq)$ von der Base des Puffers deprotoniert:



Aus den für den pH maßgebenden Partikeln $H_3O^+(aq)$ entsteht somit die schwache Säure $H_2PO_4^-(aq)$, die nur zu einem Tausendstel pH-wirksam ist (H_3O^+ erzeugt); daher ist auch die pH-Änderung nur geringfügig. - In analoger Weise werden bei Zusatz einer fremden Base deren $OH^-(aq)$ durch die Säure des Puffers ($H_2PO_4^-$) protoniert; aus dem für den pH maßgebenden Partikeln $OH^-(aq)$ entsteht dadurch die schwache Base $HPO_4^{2-}(aq)$, welche auch nur zu einem Tausendstel pH-wirksam ist.

Säure und korrespondierende Base eines Puffers müssen schwach sein, wie das Gegenbeispiel des korrespondierenden Säure-Basenpaars HCl/Cl^- zeigt: HCl reagiert mit Wasser fast vollständig, wodurch praktisch keine Teilchen HCl mehr übrig bleiben, welche eine Base abfangen könnten. Zudem haben solch starke Säuren oft sehr schwache korrespondierende Basen. Das Cl^- -Ion ist kaum in der Lage Protonen aufzunehmen und damit eine Säure zu neutralisieren.



Die Reaktionsfolge bei Zugabe von Säure (HCl) zu einem Phosphat-Puffer.

L 52

Fragen zu L 52

1. Formulieren Sie die Reaktion zwischen OH^- und $H_2PO_4^-$.
2. Eignet sich ein gleichteiliges Gemisch von CH_3COOH und CH_3COO^- als Puffer? In welchem Bereich (sauer, basisch, neutral) würde sein pH-Wert liegen?
3. Wovon muss die Pufferkapazität, d.h. das Aufnahmevermögen fremder Säuren oder Basen ohne große pH-Veränderung, einer Pufferlösung abhängen?

Erfolgskontrolle zu Kapitel 7

1. Um wie viel unterscheiden sich die pH-Werte von Essig- und Salzsäure gleicher Stoffmengenkonzentrationen ungefähr?
2. Eine wässrige Lösung hat pH 1. Geben Sie die Konzentrationen aller gelösten Teilchenarten dieser Lösung an, die mit dieser Information erfasst werden.
3. Eine Essigsäurelösung habe pH 3. Wie viele g Essigsäure enthält 1 L dieser Lösung ungefähr?
4. Man mischt 1 L einer Natronlauge mit $c(\text{NaOH}) = 0.6 \text{ mol/L}$ und 2 L einer Salzsäure mit $c(\text{HCl}) = 0.6 \text{ mol/L}$. Wie groß sind die Konzentrationen der gelösten Ionen nach erfolgter Neutralisation und welchen pH hat die Mischung?
5. Wie viele Liter einer Salzsäure mit $c(\text{HCl}) = 0.1 \text{ mol/L}$ sind nötig, um 7.8 g Aluminiumhydroxid in Aluminiumchlorid (AlCl_3) überzuführen?
6. Welche Namen haben die folgenden Salze?: $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$, KH_2PO_4 , $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ und KHSO_4 . Welche Ionen kommen in ihnen vor?
7. Welche Formeln haben Natriumnitrat, Magnesiumdihydrogenphosphat, Aluminiumsulfat, Calciumacetat und Ammoniumsulfat? Welche Ionen kommen in diesen Stoffen vor? Arbeiten sie dazu mit der Tabelle.
8. Welchen pH hat eine wässrige Schwefelsäurelösung mit $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.1 \text{ mol/L}$ ungefähr?
9. Ein gleichteiliges Gemisch von $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$ und $\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$, der sog. Essigsäure/Acetat-Puffer hat pH 4.8. Warum ändert sich der pH nur wenig, wenn eine beschränkte Menge $\text{NaOH}(\text{aq})$ zugegeben wird (Reaktion erklären)?
10. Technisch wird CO_2 als „Kohlensäure“ bezeichnet. Stimmt diese Bezeichnung mit der BRØNSTEDSchen Säuredefinition überein?
11. Wie lauten Partikel- und Reaktionsgleichung für die Neutralisationsreaktionen von:
 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ mit der doppelten Stoffmenge $\text{HCl}(\text{aq})$?
Ammoniak gelöst in Wasser mit der halben Stoffmenge gelöster Schwefelsäure
 $\text{CaHPO}_4(\text{s})$ mit derselben Stoffmenge in Wasser gelöster Salpetersäure?

Antworten Erfolgskontrolle Kapitel 7

1. Etwa um 2 Einheiten, da Essigsäuremoleküle 100mal weniger H_3O^+ -Ionen bilden.
2. $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-1}$ mol/L und - weil $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ ist - $c(\text{OH}^-) = 10^{-13}$ mol/L.
3. pH 3 bedeutet, dass $c(\text{H}_3\text{O}^+)$ gleich 10^{-3} mol/L ist. Somit muss $c(\text{CH}_3\text{COOH})$ etwa 100mal größer sein, also 10^{-1} mol/L. Ein Liter enthält also etwa 0.1 mol gelöste Essigsäure, was 6 g entspricht (molare Masse von CH_3COOH ist 60 g/mol).
4. Je 0.6 mol $\text{NaOH}(\text{aq})$ und $\text{HCl}(\text{aq})$ reagieren zu 0.6 mol $\text{NaCl}(\text{aq})$ und Wasser und 0.6 mol $\text{HCl}(\text{aq})$ bleiben zurück. Diese Stoffmengen verteilen sich auf das Volumen von 3 L! Somit gilt: $c(\text{Na}^+) = 0.2$ mol/L, $c(\text{Cl}^-) = 0.4$ mol/L (!), $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 0.2$ mol/L. Somit ist $\text{pH} = 0.7$ und $\text{pOH} = 13.3$, womit $c(\text{OH}^-) = 10^{-13.3}$ mol/L ist.
5. 7.8 g $\text{Al}(\text{OH})_3 \approx 0.1$ mol. Diese Stoffportion hat 0.3 mol OH^- -Ionen. Daher wird für $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3 \text{HCl}(\text{aq}) \rightarrow 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{AlCl}_3(\text{aq})$ 3 L der $\text{HCl}(\text{aq})$ gebraucht.
6. Ammoniumacetat (NH_4^+ , CH_3COO^-), Kaliumdihydrogenphosphat (K^+ , H_2PO_4^-), Magnesiumphosphat (Mg^{2+} , PO_4^{3-}) und Kaliumhydrogensulfat (K^+ , HSO_4^-).
7. NaNO_3 (Na^+ , NO_3^-) - $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (Mg^{2+} , H_2PO_4^-) - $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (Al^{3+} , SO_4^{2-}) - $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (Ca^{2+} , CH_3COO^-) und $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (NH_4^+ , SO_4^{2-})
8. Schwefelsäure ist in beiden Protolysenstufen stark und gibt pro Molekül etwa 2 Protonen ab $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 0.2$ mol/L und $\text{pH} = 0.7$.
9. Die fremde starke Base OH^- wird von der Säure des Puffers protoniert:
 $\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{COO}^-$

Aus der starken Base entsteht die schwache Base CH_3COO^- , die nach Tabelle [T 1] nur zu einem Zehntausendstel pH-wirksam ist.
10. Nein. Nach BRØNSTED sind Säuren Protonenspende; CO_2 hat aber keine abgebbaren Protonen. (Die Säure $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ (Kohlensäure) bildet sich erst durch die Reaktion mit Wasser).
11. $\text{CaCO}_3(\text{s}) + 2 \text{HCl}(\text{aq}) \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq}) + \text{CaCl}_2(\text{aq})$
 $\text{CO}_3^{2-} + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 + 2\text{Cl}^-$

 $2 \text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{aq})$
 $2 \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2 \text{NH}_4^+ + \text{SO}_4^{2-}$

 $2 \text{CaHPO}_4(\text{s}) + 2 \text{HNO}_3(\text{aq}) \rightarrow \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{aq}) + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2(\text{aq})$
 $\text{HPO}_4 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_4 + \text{NO}_3^-$

