schen drei extremen Fällen liegen:

K kann eine kleine, eine große Zahl oder eine Zahl ≈ 1 sein.

Ist K>1 (oder gar >1), dann sprechen wir von einer vollständigen Reaktion − fast alles von den Ausgangsstoffen hat reagiert.

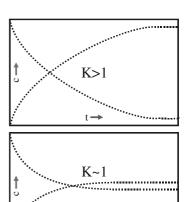
Wenn K~1 ist, dann ist es eine Gleichgewichtsreaktion im engeren Sinn, d.h. die Konzentrationen von Ausgangsstoffen und Produkten sind vergleichbar.

Ist K < 1(oder sogar <1), dann reagieren die Ausgangsstoffe praktisch überhaupt nicht. In der Tabelle siehst Du gemessene Zahlenwerte für die Iodwasserstoffbildung. Ganz wichtig für die Chemie: Änderung *einer* Konzentration muss alle anderen ändern, weil K konstant bleiben muss!

Mittels Java animierte Seiten findest Du über

http://www.brg19.at/~eid/chemielinks.html

Unten auf der Seite unter: Java-Seiten/Simulationen:



K<1

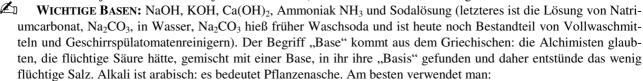
# (12) Säuren und Basen.

Viele chemischen Systeme in wässriger Lösung kann man nur unter dem Gesichtspunkt "Säure" und "Base" verstehen:

#### **Grundinformationen:**

Wichtige Säuren zur Wiederholung: HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> und die Phosphorsäure H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, sowie die "organischen" Säuren Essigsäure (oft HAc abgekürzt), Citro-

nensäure und Weinsäure. (Organische Säuren findet man in Früchten, Erfrischungsgetränken, Citronensäure findet sich als Salz in jeder lebenden Zelle jedes Lebewesens). Säure wird oft als "Sre." abgekürzt.



BASE als allgemeinen Begriff, LAUGE für eine wässrige Lösung, ALKALISCH als Adjektiv für Lösungen.

Versuche zu Indikatoren – welche farben beobachtest Du? Fülle die Tabelle aus:

mit ↓	Indikator $\rightarrow$	Bromthymolblau	Methylrot	Phenolphthaleïn	Indikator S
Säure	(sauer)			farblos bzw. trüb	
Wasser	(neutral)				
Lauge	(basisch)				

Man unterscheidet natürliche Farbstoffe wie Lackmus, Rotkrautfarbstoff und andere Pflanzenfarbstoffe (Rotwein, Ribiselsaft, ...) von synthetischen ("künstlich hergestellten") wie PHENOLPHTHALEÏN, BROMTHYMOLBLAU, METHYLROT. Universalindikatoren (meiner heißt INDIKATOR S) sind Mischungen, die einen weiten Bereich von Säuren und Basen durch einen Regenbogen von Farben abdecken. Wenn man saugfähiges Papier mit Indikatorlösung tränkt und danach trocknet entsteht Indikatorpapier ("Teststreiferl"). Indikatoren sind selbst auch Säuren (bzw. Basen), deren Molekülgestalt und daraus folgend Farbe sich durch Abgabe oder Aufnahme eines Wasserstoffions ändert – näheres dazu auf S. 41.

#### Theorien:

Während man im 17. und 18.Jahrhundert eine Säure definierte als Stoff, der gewisse Pflanzenfarbstoffe rot färbt (ROBERT BOYLE) und sauer schmeckt, brachte das 19.Jh. die Erkenntnis, dass alle Säuren Wasserstoffverbindungen sind und weiters der Schwede SVANTE ARRHENIUS (Entdecker des Treibhauseffekts) mit seiner IONENTHEORIE, die auch Konsequenzen hatte für das Verständnis von Säuren und Basen:

Er definierte Säuren als Lieferanten von Wasserstoffionen (H<sup>+</sup>) und Basen als solche von Hydroxid-Ionen (OH<sup>-</sup>). Bsp.:

$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$$
.

Wir werden uns an die erweiterte Theorie des Dänen **JOHANNES N. BRØNSTED** von 1923 halten: er fand heraus, dass eine säure immer mit einem Reaktionspartner, z. B. Wasser, reagiert:

SÄUREN übertragen ein Proton (=H<sup>+</sup>) auf den Reaktionspartner – sie sind **PROTONEN-DONATOREN**.

BASEN nehmen ein Proton von einem Reaktionspartner auf, sie sind PROTONEN-ACCEPTOREN.

#### Anwendung der Brønsted-Theorie:

#### (a) Einfache Beispiele:

Erstes Beispiel: Chlorwasserstoff(gas) reagiert mit Wasser: HCl überträgt ein Proton auf das Wassermolekül. Ergänze:

39

BASISMODUL CHEMIE

#### (12) SÄUREN UND BASEN.

$$HCl + H_2O \rightleftharpoons ... + ...$$

Dabei fungiert HCl als Brønsted-Säure, gibt also ein Proton ab. An wen? Natürlich an das Wassermolekül, die Brønsted-Base. Es ist praktisch, sich S (Säure) und B (Base) darunter zu schreiben:

$$HCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^-$$
  
 $S B S B$ 

Man sieht: es gibt immer zwei Säuren und zwei Basen – die Rückreaktion ist prinzipiell immer möglich. Säure und Base sind über das ausgetauschte Proton verbunden – ähnlich wie die Redoxpartner durch das Elektron!

Warum muss Cl<sup>-</sup> eine Base sein? Weil es keine Säure sein kann, denn dazu fehlt ihm ...

Man kann die Kombination Teilchen mit Proton/Teilchen ohne Proton als Säure/Base-Paar bezeichnen: beispielsweise  $HCl/Cl^-$  oder  $H_3O^+/H_2O$ . Während das Chlorid-Ion aber nicht mehr als Säure fungieren kann, ist das bei  $H_2O$  durchaus denkbar, z. B. im folgenden Beispiel:

Ergänze die Gleichung und die Bezeichnungen S, B: Ist NH<sub>3</sub> eher S oder B?

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons$$

Ergänze in den Säuren/Basen-Paare den fehlenden Partner und pass auf die Ladungen auf:

$$HNO_3/...$$
  $H_2SO_4/...$  ...  $/H_2PO_4^ HSO_4^-/...$   $NH_4^+/...$  ...  $/H_2O$  ...  $/H_2O$  ...  $/H_2O/...$  ...  $/Br^-$  ...  $/HCO_3^-$ 



Exkurs: Die Säure/Basen-Theorie von G. N. LEWIS: ist die abstrakteste von allen! Seine Säuren sind Teilchen, bei denen ein Atom ein unvollständiges Oktett hat, beispielsweise Eisenbromid (links). Basen nach Lewis haben zumindest ein nichtbindendes Elektronenpaar. Dass Säuren und Basen damit gut zusammenpassen, sollte klar sein.

## (b) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, ein wichtiger Rohstoff:

Warum ist die Lösung eines Salzes wie Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> alkalisch, die Lösung von NH<sub>4</sub>Cl sauer? Zum ersten: das Salz Natriumcarbonat hieß früher Waschsoda, weil man damit Waschlauge bereitete (es ist auch heute in Vollwaschmitteln und Geschirrspülautomatenpulvern enthalten und muss dort deklariert werden). Heute werden große Mengen zur Hersterllung von Glas gebraucht. Es war auch beim Bleichen von Textilien ein wichtiges Hilfsmittel, sodass man in einem Land mit (schon damals) wichtiger Textilindustrie ein Verfahren suchte, es künstlich herzustellen (statt es beispielsweise aus Ägypten zu importieren, wo es natürlich vorkommt – altägyptischer Name: *nater*, wichtig zur Mumifizierung von Leichen). Ende des 18.Jh. gelang es dem Franzosen Leblanc, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zu erzeugen, wenn ihm die Erfindung auch kein Glück brachte. Diese Synthese steht am Anfang der chemischen Großindustrie (Reaktionsgleichungen müssen nicht gelernt werden, dienen nur zur Illustration des chemischen Verfahrens):

Herstellung von Soda (aus Römpp, 1.Aufl. auf CD, leicht verändert): Leblanc-Verfahren: Bei dem 1790 von Leblanc – aufgrund eines 1775 von der Pariser Akademie der Wissenschaften ausgesetzten Preisausschreibens – entwickelten Verfahren stellte man zunächst aus NaCl u. Schwefelsäure Natriumsulfat her:

$$2 \text{ NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2 \text{ HCl}$$

Dieses wurde mit Kalk u. Kohle erhitzt:

$$Na_2SO_4 + 2C + CaCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + CaS + 2CO_2$$

Anschließend wurde die Soda aus dem Reaktionsprodukt mit Wasser ausgelaugt. Nachteilig waren der hohe Energieverbrauch und der Anfall an HCl und lästigen Calciumsulfid-haltigen Abfallprodukten, weshalb der Prozess im 19. Jahrhundert durch das Solvay-Verfahren (Ammoniak-Soda-Verfahren) abgelöst wurde: Bei diesem 1861 von Ernest Solvay ausgearbeiteten Verfahren leitet man in eine nahezu gesättigte Kochsalzlösung zuerst Ammoniak und dann Kohlendioxid ein. Es entsteht hierbei Ammoniumhydrogencarbonat:

$$NH_3 + H_2O + CO_2 \rightarrow NH_4HCO_3$$

Dieses gibt mit Kochsalz das verhältnismäßig schwer lösliche Natriumhydrogencarbonat:

$$NH_4HCO_3 + NaCl \rightarrow NaHCO_3 + NH_4Cl$$

Durch Erhitzen ("Calcinieren") des Natriumhydrogencarbonats erhält man Natriumcarbonat ("Ammoniaksoda"):

$$2NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$$

Das Kohlendioxid wird von neuem in die Salzlösung geleitet. Aus der Mutterlauge wird das Ammoniak durch Behandlung mit gebranntem Kalk

$$2NH_4Cl + CaO \rightarrow 2NH_3 + H_2O + CaCl_2$$

zurückgewonnen u. wieder in den Produktionsprozess zurückgeführt. Weiteres Kohlendioxid fällt beim Brennen des Kalks an, der zur Ammoniak-Rückgewinnung benötigt wird. Als letztes Abfallprodukt entsteht CaCl<sub>2</sub>, das wegen des hohen Energieaufwandes nur zu einem kleinen Teil aus den Ablaugen zurückgewonnen od. auf Gips verarbeitet wird u. früher großenteils in die Abwässer geleitet wurde.

**DIE NATURSODA-GEWINNUNG** erlangt wegen des niedrigen Energiebedarfs und der geringen Umweltbelastung zunehmende Bedeutung. In den USA wird seit 1985 reine Soda ausschließlich aus *Trona*, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·NaHCO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O, u.a. natürlichen Natriumcarbonatvorkommen durch Löse-, Reinigungs- und Eindampf- bzw. Calcinierprozesse hergestellt. Auch in Kenia, México und der UdSSR gewinnt man Natursoda. Eine Neuentwicklung ist der Übergang vom bergmännischen Abbau auf die Gewinnung von Soda als wässrige Lösung (Solution Mining).

BASISMODUL CHEMIE

#### (12) SÄUREN UND BASEN.

Verwendung: Natriumcarbonat ist nach Natriumchlorid die technisch wichtigste Na-Verbindung. Etwa 50% wird bei der Glasfabrikation eingesetzt, 23% dienen zur Herstellung von Chemikalien, davon ca. 1/3 Na-Phosphate, etwa 5% gehen in die Papier- und Zellstoffindustrie und weitere 5% in die Herstellung von Seifen u. Waschmitteln. Kleinere Mengen Soda werden in fast allen Industriezweigen verbraucht.

So, zurück zum Rätsel der Base: wir haben zwei Ionen, Na<sup>+</sup> und CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>.

Warum kann Na<sup>+</sup> nicht der Verursacher sein? Weil ... Also muss es das Carbonation sein!

Nach Brønsted ist eine Base ein Protonenacceptor:

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons ...$$
 ... ...

So entstehen also die Hydroxidionen! Anders geht es zu, wenn Ammoniumsalze gelöst werden:

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons ...$$
 ...

Alte Chemikerfaustregel: Salze von schwachen Säuren reagieren in Wasser alkalisch, Salze von schwachen Basen sauer.

## (c) Indikatoren:

wechseln durch Aufnahme oder Abgabe von Protonen die Farbe. Unser Formelbeispiel (rechts) stellt Methylrot dar. Methylrot ist eine (schwache) organische Säure. Das betreffende "saure" Wasserstoffatom ist durch einen Pfeil markiert.

#### (d) Neutralisation ...

... ist bekanntlich die Reaktion zwischen Säure und Base:

$$Na^+OH^- + H_3O^+Cl^- \rightarrow Na^+Cl^- + 2 H_2O$$

Man kann nun argumentieren, dass sich für die Natrium- und Chloridionen durch die Reaktion eigentlich nichts ändert:

$$Na^+OH^- + H_3O^+CH^- \rightarrow Na^+CH^- + 2 H_2O$$
  
 $OH^- + H_3O^+ \rightarrow 2 H_2O$   $\Delta H = -56kJ/mol$ 

Welche Säure oder Base da reagiert hat, kann man gar nicht mehr sehen! Es ist aber auch gleichgültig – diese Gleichung gilt für alle Neutralisationen (man misst immer  $\Delta H = -56kJ/mol$ ).

# Mehrbasige Säuren:

Also bleibt:

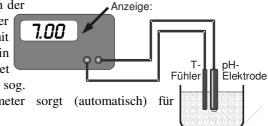
Versuche selbst zu formulieren:

$$H_3PO_4 + H_2O \rightleftharpoons ... + ..$$
 $... + H_2O \rightleftharpoons ... + ..$ 
 $... + H_2O \rightleftharpoons ... + ..$ 

Säuren mit zwei oder drei Wasserstoffatomen reagieren also in "Stufen" mit Basen (hier Wasser).

#### **Messung mit dem pH-Meter:**

An der Glaselektrode entsteht ein elektrisches Potential, welches von der Konzentration der Hydroniumionen (und natürlich auch von der herrschenden Temperatur) abhängt. Gegen eine zweite Elektrode mit konstantem Potential ergibt sich eine Spannung, die im Messgerät (in mV) angezeigt werden kann, aber meist in pH-Einheiten umgerechnet abgelesen wird. Die Umrechnung kann durch Eichung (mittels sog. Pufferlösungen) verbessert werden. Ein eingehängtes Thermometer sorgt (automatisch) für



Temperaturkompensation.

Im folgenden mache bitte Deine eigenen Notizen auf der Nebenseite, etwa so:

(Wir werden zuerst eichen, dann mitgebrachte Stoffe aus dem Alltag testen, dann Salzsäure von drei verschiedenen Konzentrationen messen und schließlich noch drei verschiedene Säuren gleicher Konzentration).

 $0,1 \text{ mol/l Bors\"aure } H_3BO_3 \text{ pH} = \dots$ 

0,1 mol/l Essigsäure  $C_2H_4O_2 \text{ pH} = \dots$ 

0.05mol/l Schwefelsäure  $H_2SO_4$  pH = ......

Daraus folgt: starke Säuren enthalten – in Wasser gelöst – viel mehr Hydroniumionen als schwache.

Allgemein formuliert:

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

HA steht allgemein für Säure (engl. acid), A daher für ihr Anion. Gleichgewichtskonstante:

$$K = \frac{c_{H_3O^+} \cdot c_{A^-}}{c_{HA} \cdot c_{H_2O}}$$

#### (12) SÄUREN UND BASEN.

Bei starken Säuren "liegt das Gleichgewicht rechts", K ist daher eine große Zahl. Viele Moleküle HA haben reagiert, ihre Protonen stecken jetzt in den Hydroniumionen der rechten Seite. Die Lösung ist daher gefährlich und ätzt.

Formuliere: Bei schwachen Säuren ...

In der Gleichung für K (oben) kann man die Konzentration des Wassers als quasi konstant annehmen, wenn die Lösung nicht zu konzentriert ist, also etwa  $\approx 1 \text{mol/l}$ . Daher kann man diese "Konstante" mit K zusammenfassen:

$$c_{_{\mathrm{H}_2\mathrm{O}}} \cdot K = K_{_{\mathrm{A}}} = \frac{c_{_{\mathrm{H}_3\mathrm{O}^+}} \cdot c_{_{\mathrm{A}^-}}}{c_{_{\mathrm{HA}}}}$$

Die neue Größe auf der linken Seite (den  $K_A$ -Wert der Säure) nennen wir die Säurekonstante, ihren negativen Logarithmus  $pK_A$ . Mit dem Logarithmus erspart man sich die umständliche Schreibweise von Zehnerpotenzen.

Präge Dir ein, dass ein großer Wert für  $K_A$  eine starke Säure bedeutet, während ein stark positiver Wert für  $pK_A$  auf eine schwache Säure hinweist, z. B. hat Wasser den  $pK_A = +15,7$ .

Werte für die Säurekonstante $K_A$ und $pK_A$						
Name	Formel	$K_A$	$pK_A$			
Perchlorsäure	HClO <sub>4</sub>	10+8	-8			
Chlorsäure	HClO <sub>3</sub>	10 <sup>+3</sup>	-3			
Salpetersäure	$HNO_3$	10+1,37	-1,37			
Phosphorsäure*	$H_3PO_4$	$7,5\cdot 10^{-3}$	+2,12			
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	$1,76\cdot10^{-3}$	+4,75			
Blausäure	HCN	$4,93 \cdot 10^{-10}$	+9,31			
(!) Wasser	$H_2O$	$1,8 \cdot 10^{-16}$	+15,74			

<sup>\*</sup> erste Stufe!

#### Der pH-Wert

sollte endlich auch erklärt werden. Fangen wir mit reinem Wasser an: Schon im 19. Jahrhundert fiel Forschern auf, dass Wasser (ein wenig) den Strom leitet, was man zu Anfang schlicht für einen "Dreck-Effekt" hielt. Doch selbst hochreines Wasser leitet den Strom, wenn auch nur ganz wenig: es muss Ionen enthalten, die es selbst produziert:

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

Nach Brønsted ist das eine Wassermolekül die S und das andere die B; und da gleich viele Hydroxidionen und Hydroniumionen entstehen *müssen*, muss man den Stoff als Säure und Base zugleich auffassen. Die Gleichgewichtskonstante ist:

$$K = \frac{c_{H_3O^+} \cdot c_{OH^-}}{c_{H_2O}^2}$$

Wieder kann man die Konzentration des Wassers als konstant annehmen und in die Gleichgewichtskonstante einbauen:

$$\mathbf{K}_{\mathbf{W}} = \mathbf{K} \cdot \mathbf{c}^{2}_{\mathbf{H}_{2}\mathbf{O}} = \mathbf{c}_{\mathbf{H}_{3}\mathbf{O}^{+}} \cdot \mathbf{c}_{\mathbf{O}\mathbf{H}^{-}}$$

Diese Größe heißt nun  $K_W$  oder Ionenprodukt des Wassers. Sie beträgt  $1 \cdot 10^{-14}$  [mol<sup>2</sup>/L<sup>2</sup>] bei einer Temperatur von 25°C. Sie gilt für nicht zu konzentrierte wässrige Lösungen Generell, also auch für Verdünnte Säuren, Salzlösungen, Laugen!

w F

 $\mathbf{K}_{\mathbf{W}} = \mathbf{c}_{\mathbf{H}_{3}\mathbf{O}^{+}} \cdot \mathbf{c}_{\mathbf{O}\mathbf{H}^{-}}$ 

Was ist also der pH? Er ist die negativ gemachte Hochzahl der Hydroniumionenkonzentration:

Wenn eine der beiden Konzentrationen bekannt ist, kann man die andere berechnen:

$c_{_{{\rm H}_3{\rm O}^+}} =$	pH =	c <sub>OH</sub> _ =
$1.10^{-7}$	7	$1.10^{-7}$
$1.10^{-6}$	6	$1.10^{-8}$
$1.10^{-3}$	3	•••
$1.10^{-8}$		
		$1 \cdot 10^{-12}$
	1	•••
		$1 \cdot 10^{-14}$
		$1.10^{-4}$
	9	•••

Ist 
$$c_{H_3O^+} = 1.10^{-7}$$
, so ist pH=7.

Da bei pH=7 die Konzentrationen von Hydroniumionen und Hydroxidionen genau gleich sind, nennen wir pH=7 den NEUTRALPUNKT.

Ergänze die Tabelle (links).

Durchgerechnetes Beispiel:  $c_{H_3O^+} = 1 \cdot 10^{-10}$ . Dann gilt:

$$K_{W} = c_{H_{3}O^{+}} \cdot c_{OH^{-}} = 1 \cdot 10^{-10} \cdot c_{OH^{-}}$$

Daraus folgt: 
$$c_{OH^{-}} = 1.10^{-14} / 1.10^{-10} = 1.10^{-4}$$

