

Das Chemische Gleichgewicht

II. Gleichgewichte von Säuren und Basen

1) Definitionen

- Parallel zur Entwicklung der Chemie
- Klassifizierung der Substanzeigenschaften

a) Das Arrhenius-Konzept (1887)

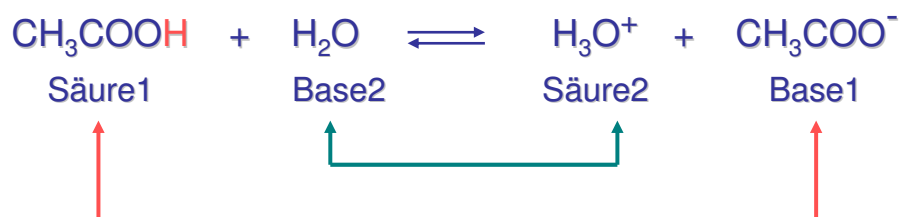
- **Säure:** bildet in Wasser H^+ -Ionen, z.B. HCl
- **Base:** bildet in Wasser OH^- -Ionen, z.B. NaOH
- **Neutralisation:** Säure + Base \longrightarrow Salz + H_2O
Oder: $\text{H}^+ + \text{OH}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$
Genauer: $\text{H}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$
- Vorteil: Exakte Definition (erstmalig!)
- Nachteil: Beschränkung auf wässrige Systeme

Das Chemische Gleichgewicht

II. Gleichgewichte von Säuren und Basen

b) Das Brönstedt-Lowry-Konzept (1923)

- **Säure:** Substanz, die **Protonen abgeben** kann (Protonen-Donator)
- **Base:** Substanz, die **Protonen aufnehmen** kann (Protonen-Akzeptor)
- Beispiel: Essigsäure in H_2O



Das Chemische Gleichgewicht

II. Gleichgewichte von Säuren und Basen

Erweiterungen im Vergleich zum Arrhenius-Konzept:

- Die Reaktion ist **reversibel**.
- **Zwei Säure-Base-Paare** stehen im **Gleichgewicht**.
- **Amphotere** Stoffe: Substanzen (Moleküle oder Ionen), die sowohl als Säure wie auch als Base fungieren können sind jetzt definiert.

Kommentar: Eine bedeutungsvolle Erweiterung der (Arrhenius-) Definition, insbesondere für den Begriff der Base.

Das Chemische Gleichgewicht

II. Gleichgewichte von Säuren und Basen

c) Das **Lewis**-Konzept (1938)

Basis: Säure muss *nicht* mehr Protonen-Donator sein.

- **Säure:** Elektronenpaar-Akzeptor
z.B.: AlCl_3 , $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$, ...
- **Base:** Elektronenpaar-Donator
z.B.: NH_3 , Halogenide, ROR, PR_3 , ...
- Beispiel:
$$\text{BF}_3 + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{F}_3\text{B} - \text{NH}_3$$

Säure Base Addukt
- Vorteil des Lewis-Konzeptes: sehr umfassend
- Nachteil des Lewis-Konzeptes: Schwierigkeiten bei **quantitativer** Behandlung.

Das Chemische Gleichgewicht

II. Gleichgewichte von Säuren und Basen

d) Anmerkungen

Säuren und Basen werden sowohl im Brönstedt-Lowry-Konzept als auch im Lewis-Konzept *nicht* als fixierte **Stoffklassen** sondern entsprechend ihrer **Funktion** definiert!

Konsequenzen: Die Phosphorsäure beispielsweise ist gegenüber Schwefelsäure eine Base bei der Reaktion



Das Chemische Gleichgewicht

II. Gleichgewichte von Säuren und Basen

2) Unterscheidung wasserfreie und konzentrierte Säuren

Beispiel: HCl

Chlorwasserstoff

- gasförmige oder flüssige Substanz
- Sdp.: -84 °C, Schmp.: -112 °C
- leitet elektr. Strom schlecht: $(\text{HCl} \leftarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-)$, schlechte Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, z.B. Benzol
- Chemisches Verhalten: $\text{HCl (gas, in C}_6\text{H}_6) + \text{Zn} \longrightarrow \text{keine Reaktion}$

Salzsäure

- gesättigte wässrige Lösung von HCl
- konz. HCl: 12 mol HCl in 1 L H₂O (ca. 300 L HCl(g) in 1 L H₂O; 37 Massen-%; Dichte: 1,18 g/ml 1 L \triangleq 1180 g mit 435,6 g HCl)
- Chemisches Verhalten: $\text{HCl (in H}_2\text{O)} + \text{Zn} \longrightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2 \uparrow$

Das Chemische Gleichgewicht

II. Gleichgewichte von Säuren und Basen

3) Eigendissoziation Wasser und ähnliche Systeme

- Eigendissoziation:



Wobei H^+ und A^- *solvasiert* (von Lösungsmittelmolekülen „umgeben“) sind.

- Eigendissoziation des Wassers:



Massenwirkungsgesetz:
$$K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

Symbol **[A]** : Konzentration des Stoffes A

Das Chemische Gleichgewicht

II. Gleichgewichte von Säuren und Basen

Da **verdünnte Lösungen** betrachtet werden, liegt der Stoff Wasser immer in großem Überschuss vor; die **Konzentration $[\text{H}_2\text{O}]$** kann als **konstant** betrachtet werden ($55,55 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), da das obige Gleichgewicht für die Eigendissoziation weit auf der **linken** Seite der Gleichung liegt.

$$K_w = K_c \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2 = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2} \quad (\text{bei } 25 \text{ }^\circ\text{C})$$

Für reines Wasser: $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$\text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+]) \quad \text{bzw. :} \quad \text{pOH} = -\log([\text{OH}^-])$$

Somit gilt: **$\text{pH} + \text{pOH} = 14$**

Das bedeutet: Wenn $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ist $\text{pH} = 2$
somit $[\text{OH}^-] = 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ und $\text{pOH} = 12$

Das Chemische Gleichgewicht

II. Gleichgewichte von Säuren und Basen

Anmerkung: Das Gleichgewicht der Dissoziation von H_2O ist stark temperaturabhängig!

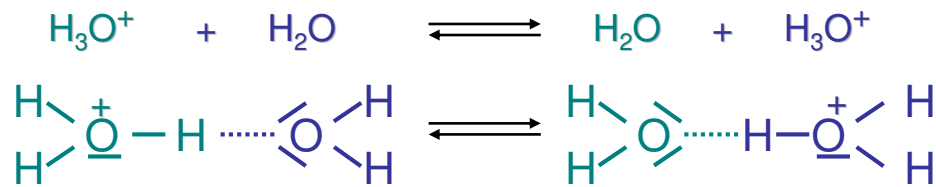
$$25\text{ °C: } K_w = 10^{-14} \quad \text{und} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$100\text{ °C: } K_w = 7,4 \cdot 10^{-14} \quad \text{und} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 2,72 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

H^+ : Freie Protonen H^+ sind (in Wasser) nicht existenzfähig! Sie werden sofort solvatisiert (d.h. sie umgeben sich mit einer *Hülle* aus Wassermolekülen).

H_3O^+ : H_3O^+ hat in H_2O nur eine sehr kleine Lebensdauer (10^{-13} sec).

Austauschgleichgewicht:



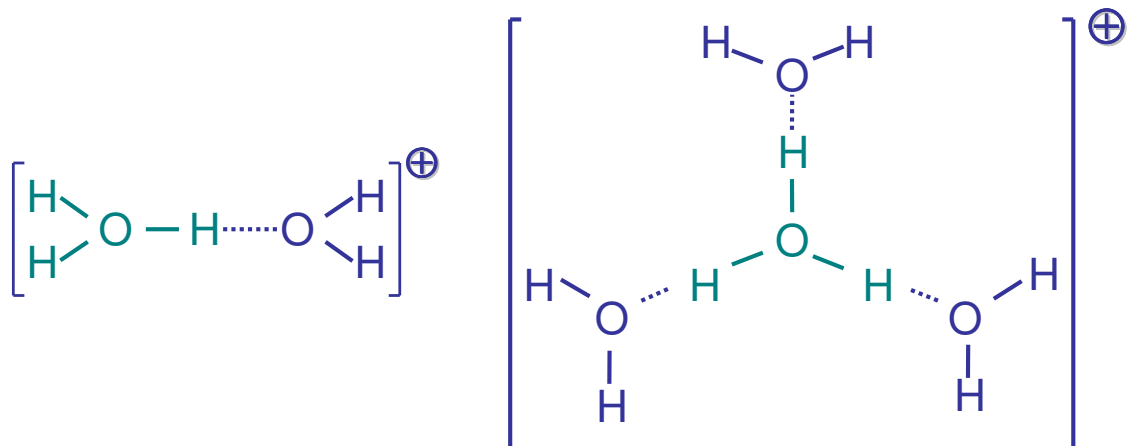
Chemie im Nebenfach

9

Das Chemische Gleichgewicht

II. Gleichgewichte von Säuren und Basen

H_3O^+ : Oxonium-Ion; weitere Spezies: Hydronium-Ionen, z.B.: H_5O_2^+ , H_9O_4^+ , ... Formal sind dies Addukte von einem oder mehreren H_2O - Molekülen an H_3O^+ :



Chemie im Nebenfach

10

Das Chemische Gleichgewicht

II. Gleichgewichte von Säuren und Basen

4) „Wasserähnliche“ Lösungsmittel

- Die Brönstedsche Definition ist nicht auf H_2O beschränkt. Ähnliche Systeme sind $\text{NH}_3(\text{fl})$, H_2SO_4 , HF , Alkohole, Eisessig, ...

- Flüssiger Ammoniak $\text{NH}_3(\text{fl})$**

Schmelzpunkt: $-77,7\text{ °C}$, Siedepunkt: $-33,4\text{ °C}$

Eigendissoziation:



$K_c(\text{NH}_3)$ ist sehr klein: $K_c(\text{NH}_3) = [\text{NH}_4^+][\text{NH}_2^-] = 10^{-29} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$
(bei $T = -33,4\text{ °C}$).

D.h. das Gleichgewicht liegt weit auf der linken Seite der Reaktion.
(vgl. hierzu: $K_w = 10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$; $K_c(\text{Ethanol}) = 10^{-20} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$)

Das Chemische Gleichgewicht

II. Gleichgewichte von Säuren und Basen

- Wasserfreie Schwefelsäure $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{fl})$**

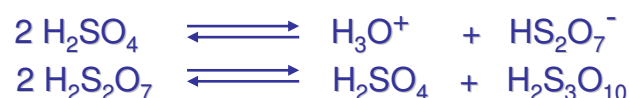
Schmelzpunkt: ca. $10,4\text{ °C}$, Siedepunkt: $296 - 317\text{ °C}$

Eigendissoziation:



$K_c(\text{H}_2\text{SO}_4) = [\text{H}_3\text{SO}_4^+][\text{HSO}_4^-] = 2,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$ (bei $T = 25\text{ °C}$)

Weitere Gleichgewicht hier:



In den meisten Lösungsmitteln dient H_2SO_4 als „Protonierungsmittel“ (d.h. als Säure).

Für die Protonierung von H_2SO_4 braucht man sog. „Supersäuren“, wie z.B. HSO_3F , HSO_3CF_3 .

Das Chemische Gleichgewicht

II. Gleichgewichte von Säuren und Basen

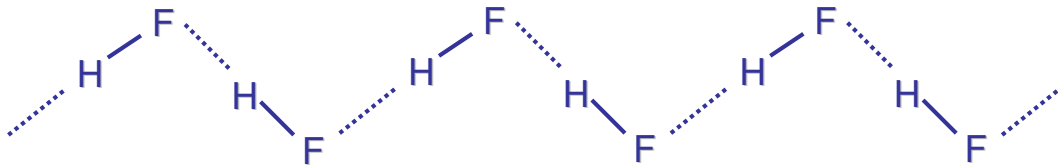
- Flüssiger Fluorwasserstoff (Hydrogenfluorid) HF(fl)

Eigendissoziation:



$$K_c(\text{HF}) = [\text{H}_2\text{F}^+] \cdot [\text{HF}_2^-] \approx 10^{-10} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$$

- Verwendung bei Schmelzfluss-Elektrolyse
- Kristallines HF besteht aus Zick-Zack-Ketten (-125 °C):



Starke „Wasserstoffbrücken“; Winkel H – F – H : 120°.

Das Chemische Gleichgewicht

II. Gleichgewichte von Säuren und Basen

5) Saure und basische Oxide

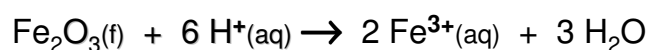
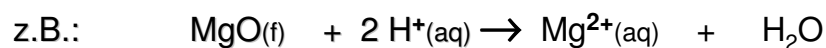
- Oxide kommen in der Natur häufig vor.
- Nur ein kleiner Teil von Verbindungen dieser Substanzklasse löst sich gut in Wasser.

a) Basische Oxide (Metalloxide)

Löslich in H₂O sind: - M₂O (M: Li, Na, K, Rb, Cs)
- CaO, SrO, BaO

Bildung von OH⁻ - Ionen nach: O²⁻ + H₂O → 2 OH⁻

Schwerlösliche Oxide können aber genau wie Hydroxide mit Säuren neutralisiert werden:



Das Chemische Gleichgewicht

II. Gleichgewichte von Säuren und Basen

b) Saure Oxide (Nichtmetalloxide)

- Viele Nichtmetalloxide reagieren mit H₂O unter Bildung von Säuren. Diese Nichtmetalloxide werden **Säureanhydride** genannt.
- Manche Säuren sind nicht stabil und zerfallen leicht in die entsprechenden Anhydride und Wasser, z.B.:



CO₂ ist das Anhydrid der Kohlensäure (H₂CO₃)



SO₂ ist das Anhydrid der schwefligen Säure (H₂SO₃)

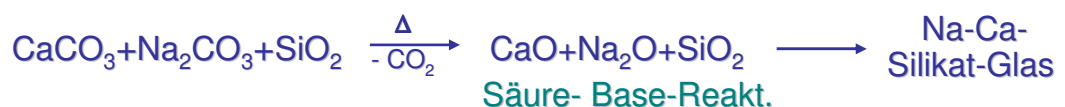
Das Chemische Gleichgewicht

II. Gleichgewichte von Säuren und Basen

- Einige wichtige Säureanhydride:

| Säure | Anhydrid | Säure | Anhydrid |
|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|------------------|
| HNO ₃ | N ₂ O ₅ | H ₂ SO ₄ | SO ₃ |
| HNO ₂ | N ₂ O ₃ | H ₂ SO ₃ | SO ₂ |
| HClO ₄ | Cl ₂ O ₇ | H ₂ CO ₃ | CO ₂ |
| H ₃ PO ₄ | P ₄ O ₁₀ | H ₂ SeO ₃ | SeO ₂ |
| H ₃ PO ₃ | P ₄ O ₆ | usw. | |

- Anmerkung: Säuren und basische Oxide reagieren miteinander im Sinne von Säure-Base-Reaktionen. Viele dieser Reaktionen haben technische Bedeutung, z.B.: Fensterglas:



Farbige Gläser: Zusatz von FeO, Cr₂O₃, CoO, etc.

Das Chemische Gleichgewicht

II. Gleichgewichte von Säuren und Basen

- **Ampholyte:** Stoffe, die je nach Reaktionspartner sowohl als Säure als auch als Base fungieren können.

z.B.:



7) Säurestärke, pK_s – Werte

Für die Protolysereaktion: $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$

- liegt das Gleichgewicht weit auf der **rechten** Seite:
starke Säure.
- liegt das Gleichgewicht weit auf der **linken** Seite:
schwache Säure.

Das Chemische Gleichgewicht

II. Gleichgewichte von Säuren und Basen

Quantitatives Maß für die Säurestärke:

Säurekonstante K_s

K_s ist die Gleichgewichtskonstante der Protolysereaktion:



$$K_s = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad \text{und} \quad \text{pK}_s = -\log K_s$$

Das Chemische Gleichgewicht

II. Gleichgewichte von Säuren und Basen

pK_s – Werte einiger Säure – Base – Paare bei 25 °C

| Säure | Base | pK _s |
|--|--|-----------------|
| HClO ₄ | ClO ₄ ⁻ | -10 |
| HCl | Cl ⁻ | -7 |
| H ₂ SO ₄ | HSO ₄ ⁻ | -3 |
| H ₃ O ⁺ | H ₂ O | -1,74 |
| HNO ₃ | NO ₃ ⁻ | -1,37 |
| HSO ₄ ⁻ | SO ₄ ²⁻ | +1,96 |
| H ₂ SO ₃ | HSO ₃ ⁻ | +1,90 |
| H ₃ PO ₄ | H ₂ PO ₄ ⁻ | +2,16 |
| [Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺ | [Fe(OH)(H ₂ O) ₅] ²⁺ | +2,46 |
| HF | F ⁻ | +3,18 |
| CH ₃ COOH | CH ₃ COO ⁻ | +4,75 |
| [Al(H ₂ O) ₆] ³⁺ | [Al(OH)(H ₂ O) ₅] ²⁺ | +4,97 |
| CO ₂ + H ₂ O | HCO ₃ ⁻ | +6,35 |
| [Fe(H ₂ O) ₆] ²⁺ | [Fe(OH)(H ₂ O) ₅] ⁺ | +6,74 |
| H ₂ S | HS ⁻ | +6,99 |
| HSO ₃ ⁻ | SO ₃ ²⁻ | +7,20 |
| H ₂ PO ₄ ⁻ | HPO ₄ ²⁻ | +7,21 |
| [Zn(H ₂ O) ₆] ²⁺ | [Zn(OH)(H ₂ O) ₅] ⁺ | +8,96 |
| HCN | CN ⁻ | +9,21 |
| NH ₄ ⁺ | NH ₃ | +9,25 |
| HCO ₃ ⁻ | CO ₃ ²⁻ | +10,33 |
| H ₂ O ₂ | HO ₂ ⁻ | +11,65 |
| HPO ₄ ²⁻ | PO ₄ ³⁻ | +12,32 |
| HS ⁻ | S ²⁻ | +12,89 |
| H ₂ O | OH ⁻ | +15,74 |
| NH ₃ | NH ₂ ⁻ | +23 |
| OH ⁻ | O ²⁻ | +29 |

Stärke
der
Säure
nimmt
zu

Stärke
der
Base
nimmt
zu

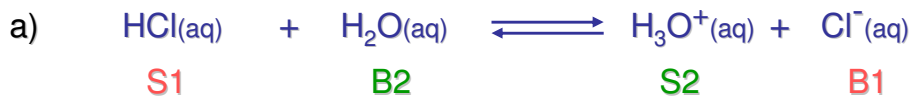
Chemie im Nebenfach

21

Das Chemische Gleichgewicht

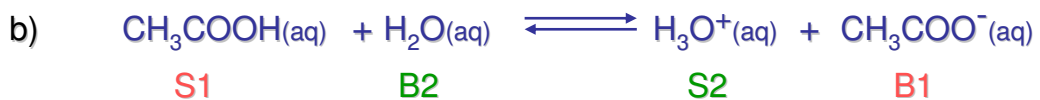
II. Gleichgewichte von Säuren und Basen

- Erläuterungen:



Vergleich:

S1 ist stärker als S2: } Das Gleichgewicht liegt } hier also
B2 ist stärker als B1: } auf der schwächeren Seite } rechts



Vergleich:

S1 ist schwächer als S2: } Das Gleichgewicht liegt } hier also
B2 ist schwächer als B1: } auf der schwächeren Seite } links

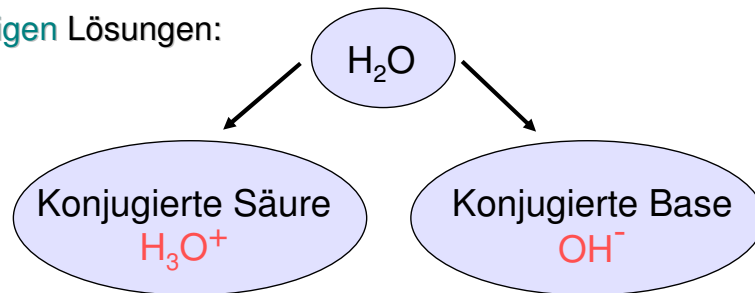
Chemie im Nebenfach

22

Das Chemische Gleichgewicht

II. Gleichgewichte von Säuren und Basen

- Nivellierender Effekt
In wässrigen Lösungen:



- H_2O verträgt nur H_3O^+ als stärkste Säure bzw. OH^- als stärkste Base!
- Folge: Eine stärkere Säure als H_3O^+ bzw. stärkere Base als OH^- wird nivelliert!

Das Chemische Gleichgewicht

II. Gleichgewichte von Säuren und Basen

Somit : Nach Tabelle ist HCl eine stärkere Säure als H_3O^+ und wir somit „abgebaut“ (Reaktion mit H_2O zu H_3O^+)

NH_2^- ist eine stärkere Base als OH^- , reagiert also in Wasser mit H_2O vollständig zu NH_3 , zugunsten von OH^- .

Reaktion:



Vergleich:

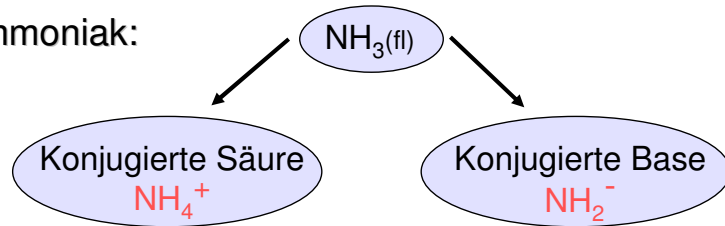
$B1/B2$: OH^- ist eine schwächere Base als NH_2^- } Das Gleichgewicht liegt rechts
 $S1/S2$: NH_3 ist eine schwächere Säure als H_2O }

- Analog findet man den nivellierenden Effekt bei den wasserähnlichen Systemen.

Das Chemische Gleichgewicht

II. Gleichgewichte von Säuren und Basen

- Flüssiger Ammoniak:



- $\text{NH}_3(\text{fl})$ verträgt nur NH_4^+ als stärkste Säure bzw. NH_2^- als stärkste Base!

Reaktion:



Vergleich:

S2: ist schwächer als **S1** } Siehe pK_s – Tabelle;
B1: ist schwächer als **B2** } Das Gleichgewicht liegt **rechts**

Folge: Essigsäure (S1) dissoziiert vollständig in flüssigem NH_3 !

Das Chemische Gleichgewicht

II. Gleichgewichte von Säuren und Basen

8) Die relative Stärke von Säuren (und Basen)

- Einteilung der Säuren:

- a) Säuren, die keine OH-Gruppe enthalten

z.B.: HCl , HBr , HI , ...;
 H_2S , H_2Se , ...;
 H_3P , H_3As , ...

- b) Oxo-Säuren (Säuren mit OH-Gruppen)

z.B.: HOCl , HOBr , ...;
 H_2SO_3 , H_2SO_4 , ...;
 H_3PO_4 , H_4SiO_4 , ...

Das Chemische Gleichgewicht

II. Gleichgewichte von Säuren und Basen

zu a) Zwei Kriterien für die relative Säurestärke

- Elektronegativität (EN)
- Atomgröße
- Innerhalb einer Periode des Periodensystems der Elemente (PSE): Zunehmende Säurestärke von links nach rechts.

Beispiele: $\text{CH}_4 < \text{NH}_3 < \text{H}_2\text{O} < \text{HF}$
 $\text{SiH}_4 < \text{PH}_3 < \text{H}_2\text{S} < \text{HCl}$
 $\text{GeH}_4 < \text{AsH}_3 < \text{H}_2\text{Se} < \text{HBr}$

Erklärung: Bindung H – E „wird gespalten“

Wenn EN von E groß werden die Elektronen der Bindung zu E hin „gezogen“, die Abspaltung des



Protons erleichtert. Es resultiert eine starke Säure.

Das Chemische Gleichgewicht

II. Gleichgewichte von Säuren und Basen

- Innerhalb einer Gruppe des Periodensystems der Elemente (PSE): Zunehmende Säurestärke von „oben nach unten“.

Beispiele: $\text{NH}_3 < \text{PH}_3 < \text{AsH}_3$
 $\text{H}_2\text{O} < \text{H}_2\text{S} < \text{H}_2\text{Se}$
 $\text{HF} < \text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$

Erklärung: Die Atomgröße steigt an.

Damit einher geht die Abnahme der

Bindungsenergie ($\Delta E(\text{B.E.})$) der E – H – Bindung.

Als Folge lässt sich das Proton zunehmend leichter „abspalten“.

Das Chemische Gleichgewicht

II. Gleichgewichte von Säuren und Basen

zu b) Oxosäuren

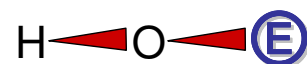
- Strukturelement $\text{HO}-\text{E}$ Hier ist E entweder ein Atom oder eine Atomgruppe.
- Die Säurestärke hängt von den Eigenschaften von E ab.
- Ist E ein Metall der Hauptgruppenelemente (z.B. Na, K, Ca), so ist die Verbindung $\text{HO}-\text{E}$ eine Base, wie z.B. KOH.
- Ist E ein Nichtmetall, so ist die Verbindung $\text{HO}-\text{E}$ eine Säure, wie z.B. HOCl.
- Verantwortlich für die Säurestärke ist die Polarität des Bindungssystems $\text{H}-\text{O}-\text{E}$ sowie die Stabilität des entstandenen Ions $[\text{O}-\text{E}]^-$.

Das Chemische Gleichgewicht

II. Gleichgewichte von Säuren und Basen

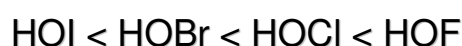
(1) Elektronegativität (EN) von E

Ist die EN von E groß, so wird das Bindungssystem stärker polar:



Die **Polarisierung** der Bindungen erleichtert die Abspaltung des H^+ - Ions.

Somit steigt die Säurestärke in der Reihe der unterhalogenigen Säuren mit der EN des Halogenelementes an:



Das Chemische Gleichgewicht

II. Gleichgewichte von Säuren und Basen

(2) Anzahl der OH – Gruppen an E

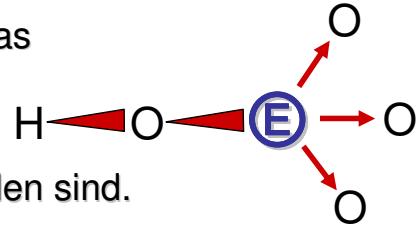
Strukturelement $(\text{HO})_n \text{E}$.

Ist n groß, so erhöht sich die Positivierung von E , die elektronegativen O-Atome ziehen Elektronen-

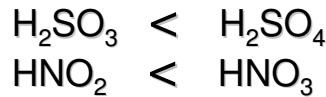
dichte von E ab, somit ist ein H^+ leichter abzuspalten. Weiter ist das

entstehende Anion stabiler, wenn mehr

Sauerstoffatome vorhanden sind.



Folglich findet man für die Säurestärken:



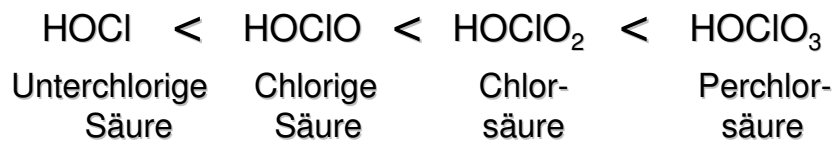
Chemie im Nebenfach

31

Das Chemische Gleichgewicht

II. Gleichgewichte von Säuren und Basen

Für die Oxosäuren der Halogene erhält man:



(3) Kombination der beiden Effekte
(Elektronegativität und Zahl der OH-Gruppen an E)

- Gleiche Anzahl von O-Atomen



- Unterschiedliche Elektronegativität der Substituenten



Chemie im Nebenfach

32