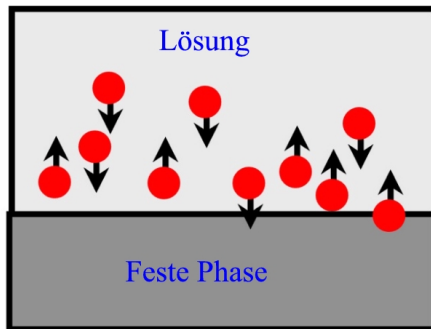

9 Gleichgewichte Quantitativ	2
9.1 Löslichkeit.....	2
9.1.1 Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit.....	2
9.1.2 Kristallisation.....	3
9.2 Löslichkeitsprodukt.....	3
9.2.1 Quantitative Analyse	4
9.2.2 Löslichkeit und chemische Zusammensetzung	4
9.3 Harte und weiche Säuren und Basen.....	5
9.3.1 Polarisierbarkeit von Ionen.....	5
9.3.2 MO-Deutung.....	6
9.3.3 Löslichkeit von Hart/Hart und Weich/Weich.....	7
9.4 Komplexbildungsgleichgewichte.....	8
9.4.1 Chelateffekt.....	9
9.4.2 Auflösung von Niederschlägen durch Komplexbildung	10
9.5 Säure-Base-Gleichgewichte	13
9.5.1 Autosolvolyse	13
9.5.2 Ionenprodukt des Wassers	13
9.5.3 Definition pH und pOH	14
9.5.4 Säuren und Basen in Wasser	15
9.5.5 Beziehungen zwischen Lewis- und Brønsted- Säuren und Basen.	23
9.6 Index.....	25

9 Gleichgewichte Quantitativ

9.1 Löslichkeit

Die Löslichkeit von Stoffen in einem Lösungsmittel ist begrenzt. Wenn die Konzentration eines Stoffes die Löslichkeitsgrenze überschritten hat, dann fällt der Stoff als Festkörper aus.

Gleichgewicht Lösung / Festkörper



Zwischen den zwei Phasen: Festkörper („Niederschlag“) und Lösung besteht ein dynamisches Gleichgewicht, das dann eingestellt ist, wenn je Zeiteinheit ebenso viele Moleküle des Stoffes aus der Lösung in die feste Phase übergehen, wie Moleküle aus der festen Phase in die Lösung übergehen.

Für die „Reaktion“ Stoff im Festkörper, $A_{(s)}$, wird zu Stoff in Lösung, $A_{(solv)}$, und umgekehrt, gilt das Massenwirkungsgesetz:



(s): „solidus“, solid, fest; (solv): solvatisiert, im Lösungsmittel gelöst

Die Konzentration des gelösten Stoffes, $c(A_{(solv)})$, kann man messen.

Den Term $c(A_{(s)})$ braucht man nicht zu messen, denn man kann das jeweilige Gleichgewicht ja nur untersuchen, wenn der feste Stoff vorhanden ist! Dabei stellt man fest, dass dieser Term bei gegebener Temperatur konstant ist, da man findet:

$$K' = c(A_{(solv)})$$

Was nichts anderes heißt, als dass die Löslichkeit des Stoffes A bei der Temperatur, bei der man das Experiment durchführt, einen konstanten Wert, nämlich K' hat.

9.1.1 Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit

Je nachdem, ob die Lösungsenthalpie größer als Null ist

$$\Delta H_{(Solvation)} > 0 \text{ (beim Lösen des Stoffes wird Wärme verbraucht)}$$

oder kleiner als Null ist

$$\Delta H_{(Solvation)} < 0 \text{ (beim Lösen des Stoffes wird Wärme erzeugt),}$$

ändert sich die Löslichkeit mit der Temperatur in die eine oder die andere Richtung denn es gilt: $d \ln(K) / dT = \Delta H / (RT^2)$

Endotherm: Beim Lösen wird es kalt

$\Delta H_{\text{(Solvatation)}} > 0$: Stoff löst sich besser bei höherer Temperatur.

Exotherm: Beim Lösen wird es warm

$\Delta H_{\text{(Solvatation)}} < 0$: Stoff löst sich schlechter bei höherer Temperatur

Wenn beim Lösen **kein Wärmeumsatz** stattfindet, $\Delta H_{\text{(Solvatation)}} = 0$, **dann löst sich der Stoff bei verschiedenen Temperaturen gleich gut** (zum Beispiel Kochsalz/Wasser).

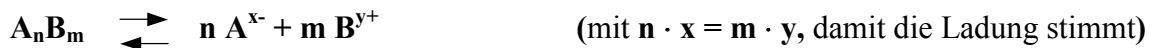
9.1.2 Kristallisation

Die meisten Stoffe lösen sich endotherm, so dass man aus der Lösung den Feststoff auskristallisieren kann, indem man die Temperatur erniedrigt. Das ist ein Standard-Verfahren, um Stoffe zu kristallisieren.

9.2 Löslichkeitsprodukt

Das Massenwirkungsgesetz gilt ebenso für das Gleichgewicht zwischen gelöstem Stoff und „Niederschlag“, wenn der Niederschlag aus mehreren verschiedenartigen Teilchen in der Lösung gebildet wird.

Für einen Feststoff A_nB_m , der in der Lösung solvatisierte Ionen bildet gilt folglich:



$$K = (a^n \cdot b^m) / ab \quad a, b \text{ und } ab: \text{Konzentration der Stoffe } A^{x-}, B^{y+} \text{ und } A_nB_m$$

Auch hier ist der Term K , der sich auf den festen Stoff A_nB_m bezieht bei gegebener Temperatur konstant, solange nur der feste Stoff im Kontakt mit der Lösung vorhanden ist.

Man kann das Gleichgewicht nur dann messen, wenn der feste Stoff vorhanden ist! Messen kann man die Konzentrationen a und b der Stoffe A und B in der Lösung und dabei stellt man fest, dass das Produkt $a^n \cdot b^m$ bei einer gegebenen Temperatur konstant ist. Dieses Produkt nennt man das „**Löslichkeitsprodukt**“.

Beispiel: Silberchlorid ist ein schwerlöslicher Stoff. Silbernitrat ist leicht löslich. Einer Lösung, die Chlorid-Ionen enthält (z.B. durch Auflösen von NaCl hergestellt) kann man Ag^+ -Ionen durch Zugabe einer Lösung von $AgNO_3$ hinzufügen. Aus der Lösung fällt Silberchlorid $AgCl$, aus, sobald das „Löslichkeitsprodukt“ überschritten ist.



$$L_{AgCl} = c(Ag^+_{(aq)}) \cdot c(Cl^-_{(aq)})$$

$$L_{AgCl} = 2 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$$

Das Löslichkeitsprodukt von AgCl beträgt $2 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$. Das bedeutet, dass aus der Chlorid-haltigen Lösung nach der Zugabe einer äquivalenten Menge Silbernitrat ein AgCl-Niederschlag entstanden ist und dass in der Lösung die Konzentration der Chlorid-Ionen auf den Wert von

$$\sqrt{2} \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1} \text{ gefallen ist.}$$

Die weitere Erhöhung der Konzentration von Silber-Ionen in der Lösung - etwa durch Zugabe von weiterem Silbernitrat -, drückt die Konzentration der Chlorid-Ionen in der Lösung entsprechend der Gleichung für das Löslichkeitsprodukt $c(\text{Cl}^-_{\text{(aq)}}) = L_{\text{AgCl}} / c(\text{Ag}^+_{\text{(aq)}})$ noch weiter nach unten.

9.2.1 Quantitative Analyse

Von schwer löslichen Stoffen kann man daher zur Bestimmung des Gehalts einer Lösung an Stoffen Gebrauch machen, die mit einem zugegebenen Reagenz schwerlösliche Niederschläge bilden, (z.B. **Quantitative Bestimmung** von Silber-Ionen **durch Fällung** mit Chlorid - oder quantitative Bestimmung von Chlorid durch Fällung mit Silberionen).

9.2.2 Löslichkeit und chemische Zusammensetzung

Mineralien

Die Stoffe, die in der Erdkruste als Mineralien vorkommen, müssen, wenn sie dem Zugang von Wasser ausgesetzt sind, in Wasser schwer löslich sein. Leicht lösliche Stoffe können sich nur da halten, wo sie vor der Auflösung durch Wasser geschützt sind, entweder, weil es nicht regnet (Salzseen in Wüsten) oder weil sie durch wasserundurchlässige Materialien vor dem Zutritt von Wasser abgeschirmt sind (Salzlagerstätten, die in der Regel durch Gips- und Kalk-Ablagerungen oberhalb des „Salzstocks“ geschützt sind – Gips, $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, ist etwas leichter löslich als Kalk, CaCO_3 ; die Lagerstätten von Kochsalz, Gips und Kalk sind jeweils durch Verdunsten von Meerwasser entstanden).

Schwerlösliche Stoffe

Harte Anionen F^- , O^{2-}	Löslichkeitsprodukt	Weiche Anionen S^{2-} , I^-	Löslichkeitsprodukt
Stoffe AB		Stoffe AB	
CaCO_3	$5 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$	PbS	$3 \cdot 10^{-28} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$
BaCO_3	$2 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$	HgS	$2 \cdot 10^{-54} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$
BaSO_4	$1 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$	AgI	$8 \cdot 10^{-17} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$
Stoffe AB_2	Löslichkeitsprodukt	Stoffe AB_2	
CaF_2	$2 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^3 \cdot \text{l}^{-3}$	PbCl_2	$2 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^3 \cdot \text{l}^{-3}$
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$1 \cdot 10^{-12} \text{ mol}^3 \cdot \text{l}^{-3}$	PbI_2	$1 \cdot 10^{-8} \text{ mol}^3 \cdot \text{l}^{-3}$
$\text{Be}(\text{OH})_2$	$2 \cdot 10^{-19} \text{ mol}^3 \cdot \text{l}^{-3}$	Ag_2S	$5 \cdot 10^{-51} \text{ mol}^3 \cdot \text{l}^{-3}$

In der Tabelle sind die Löslichkeitsprodukte einiger schwerlöslicher Stoffe angegeben, die auch in der Natur als **Mineralien** vorkommen und die zugleich in der „**Analytik**“ häufig verwendet werden, um den Stoffgehalt zu bestimmen.

Wenn man die Zahlenwerte der Löslichkeitsprodukte vergleicht, dann kann man nur diejenigen Werte direkt vergleichen, welche sich auf die gleiche Einheit beziehen. Daher sind in der Tabelle Stoffe der Zusammensetzung **AB** und **AB₂** getrennt aufgeführt.

In der linken Spalte stehen Stoffe in denen die Kationen als Lewis-Säuren mit solchen Anionen reagiert haben, die als Donorfunktionen Sauerstoff oder Fluor enthalten.

Auf der rechten Seite der Tabelle finden sich Stoffe, in denen die Lewis-sauren Metallionen mit den Lewis-Basen Sulfid oder Iodid reagiert haben.

9.3 Harte und weiche Säuren und Basen

9.3.1 Polarisierbarkeit von Ionen

Die Metallionen sind bei den schwerlöslichen Verbindungen auf der linken Seite der Tabelle „wenig polarisierbar“. Die Elemente (Alkali, Erdalkali) haben in ihren Ionen alle Elektronen aus ihrer Valenzschale abgegeben. Die verbleibenden abgeschlossenen Schalen der edelgaskonfigurierten Ionen sind wenig polarisierbar, d.h. die Elektronendichteverteilung wird bei der Annäherung eines geladenen Teilchens nur wenig deformiert.

Die Anionen, die auf der linken Seite der Tabelle jeweils die Gegenionen bilden, stammen von elektronegativen und ihrerseits „wenig polarisierbaren“ Elementen (Sauerstoff, Fluor).

Solche „**harten Säuren**“ = **wenig polarisierbare Kationen** und „**harten Basen**“ = **wenig polarisierbare Anionen** bilden besonders stabile Verbindungen.

Den Gegensatz zu den „harten Basen“ wie OH^- oder F^- bilden die „**weichen Basen**“ wie I^- oder S^{2-} , die „**stark polarisierbare**“ **Anionen** sind. Diese Anionen bilden mit „weichen Säuren“ besonders stabile Verbindungen.

Als **weiche Säuren** reagieren Metallionen, die von weniger elektropositiven Metallen gebildet werden die zugleich einen großen Radius aufweisen und „**stark polarisierbar**“ sind.

Stark elektropositive Elemente wie Alkali- und Erdalkali- Elemente aber auch Aluminium oder Silicium bilden mit Sulfid-Ionen keine schwerlöslichen Verbindungen. Die Sulfide solcher Elemente sind wenig stabil und zersetzen sich beim Zutritt von Wasser spontan unter Bildung von H_2S und Metallhydroxid.

Die schwereren Hauptgruppenmetalle wie Blei, Bismuth, Arsen, Zinn und viele Übergangsmetalle bilden Kationen, die sich als weiche Säuren verhalten und mit den weichen Kationen wie Sulfid oder Iodid stabile Verbindungen bilden.

Regel für die Stabilität von Säure/Base-Addukten:

Harte Basen bilden mit harten Säuren stabile Verbindungen.

Weiche Säuren bilden mit weichen Basen stabile Verbindungen.

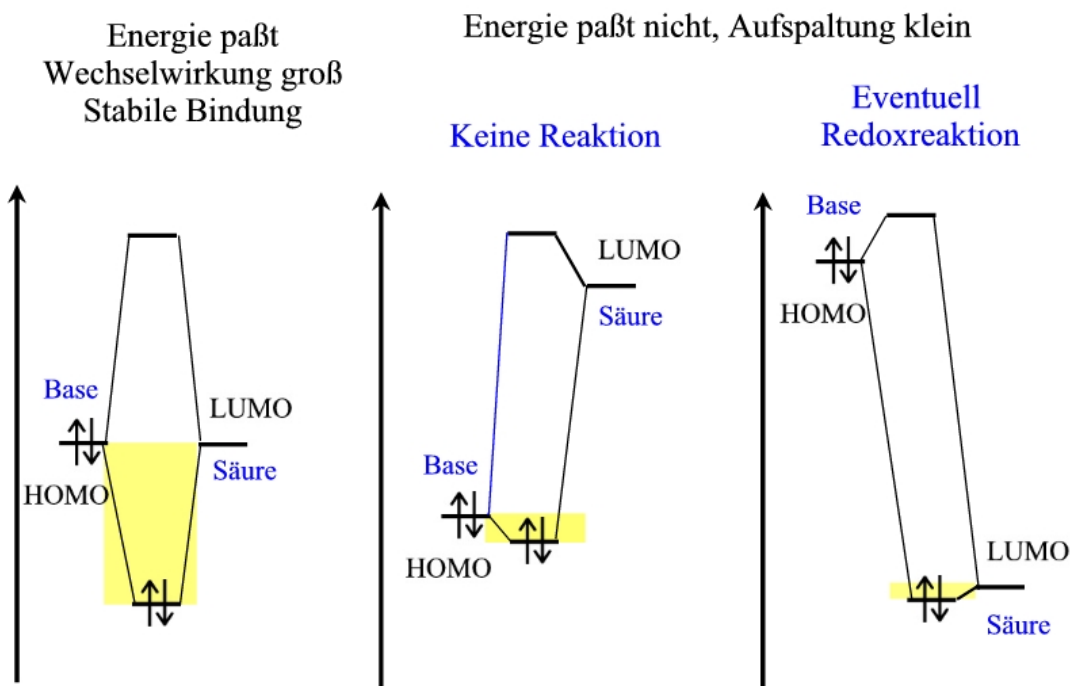
Was die Löslichkeit von Substanzen betrifft, ist die Gitterenergie im Festkörper nur einer der Terme, die sie bestimmen. Die Regel sagt nur, dass die Gitterenergie im Festkörper hoch ist, wenn hart/hart oder weich/weich -Kombinationen vorhanden sind. Die übrigen Terme, welche die Löslichkeit bestimmen sind die Solvatationsenergie und die Entropie. Man kann sich das in einem Schema analog dem Born-Haber-Kreisprozess (s.v.) anschaulich machen.

9.3.2 MO-Deutung

Die Ausdrücke „Hart“ und „Weich“ in diesem Zusammenhang kommen von der Vorstellung, dass die weichen Systeme große Elektronenhüllen haben, die leicht deformiert = „polarisiert“ werden können, während die harten Systeme kleine Elektronenhüllen haben, die damit kaum deformiert (polarisiert) werden können.

Das unterschiedliche Verhalten der Kombinationen **hart/hart** und **weich/weich** gegenüber hart/weich ist im MO-Bild leicht anschaulich zu machen:

Lewis-Säure/ Lewis-Base: MO-Bild



Wenn zwei **Orbitale miteinander in Wechselwirkung** treten, dann ist – gleiche Überlappung vorausgesetzt – die **Aufspaltung umso größer, je kleiner der Unterschied in der Energie der Orbitale** ist.

Die **stärkste Aufspaltung** ergibt sich, wenn die zwei **Orbitale gleiche Energie** haben (Diagramm links). Es entstehen zwei Molekülorbitale von denen das bindende stark gegenüber der Lage der Ausgangsorbitale abgesenkt ist. Die Besetzung dieses Orbitals mit den zwei Elektronen der Lewis-Base entspricht der **Bildung einer festen Bindung**.

Wenn die zwei Orbitale, die miteinander in Wechselwirkung treten sollen, **sehr verschiedene Energien** haben, dann ist die **Aufspaltung klein** (Bild Mitte und rechts).

Wenn das **LUMO** der Säure **wesentlich höher** liegt, als das **HOMO** der Base (Bild Mitte), dann wird die geringfügige Stabilisierung des Säure-Base-Addukts durch den Entropieverlust bei der Bildung von einem Teilchen aus zwei Ausgangs-Teilchen kompensiert und es entsteht **kein Addukt**.

Wenn das **HOMO** der Base **wesentlich höher** liegt als das **LUMO** der Säure (Bild rechts), dann ist die Aufspaltung ebenfalls klein. Das System kann sich jedoch stabilisieren, indem die Elektronen von der Lewis-Base zur Lewis-Säure wandern. Dies entspricht einer **Reduktion** der Lewis-Säure und einer Oxidation der Lewis-Base.

9.3.3 Löslichkeit von Hart/Hart und Weich/Weich

Die Aussage, dass harte Säuren mit harten Basen und weiche Säuren mit weichen Basen stabile Verbindungen bilden, wird im MO-Bild darauf zurückgeführt, dass die Energien der jeweils relevanten Orbitale bei diesen Kombinationen so nahe beieinander liegen, dass eine stark stabilisierende Wechselwirkung zustande kommen kann.

Das Konzept der harten und weichen Säuren und Basen ist ein **Ordnungsprinzip**, das erlaubt, ohne spezielle Kenntnisse zur Chemie einzelner Elemente, Aussagen zu deren Chemie zu machen, die mit hoher Wahrscheinlichkeit den experimentellen Befunden entsprechen.

Fazit: Man muss weniger lernen!

Harte Säuren	H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Si^{4+} , Ti^{4+}	Harte Basen	H_2O , NH_3 , F^- , OH^- , Cl^- , NO_3^- , ClO_4^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-}
Weiche Säuren	Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+}	Weiche Basen	CO , I^- , CN^- , SCN^- , H^- , S^{2-}

Harte Säuren:

Hauptgruppenmetalle: $Alkali^+$, $Erdalkali^{2+}$, B^{3+} , Al^{3+} , Si^{4+}

Nebengruppenmetalle: Ti^{4+} , Mo^{6+} u.a. = Übergangsmetalle in hohen Oxidationsstufen

Lanthanoiden: Ln^{3+} (alle Lanthanoidenelemente Ln zeigen diese Oxidationsstufe), Ce^{4+}

Harte Basen:

F^- , O^{2-} und damit auch komplexe Anionen, die über Sauerstoff koordinieren wie CO_3^{2-} , SO_4^{2-}

Diese Zuordnung lässt verstehen, dass alle diese Metalle in der Natur in oxidischer Bindung vorkommen und ($CaCO_3$, SiO_2 , „Silikate“ und „Alumosilikate“ (siehe Lehrbuch, Stoffchemie), TiO_2).

Weiche Säuren:

„Schwere“ Hauptgruppenelemente in niedrigen Oxidationsstufen
Übergangsmetalle in niedrigen Oxidationsstufen

Weiche Basen:

S^{2-} , I^- , H^- und mehratomige ungesättigte Lewis-Basen (Tabelle)

Diese Zuordnung stimmt mit der Beobachtung überein, dass die entsprechenden Metalle vorwiegend in sulfidischer Bindung vorkommen.

Grenzfälle: Metallionen, die sowohl in sulfidischer als auch in oxidischer Bindung in der Natur vorkommen: Zn^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} liegen bei dieser Einordnung zwischen „hart“ und „weich“. Hier ist keine sichere Vorhersage möglich.

9.4 Komplexbildungsgleichgewichte

Die Bildung eines Metallkomplexes in wässriger Lösung entspricht der Gesamtreaktion:



Das Massenwirkungsgesetz für diesen Vorgang ist folglich:

$$K = (c_{L_n M}) / (c_M \cdot c_L^n)$$

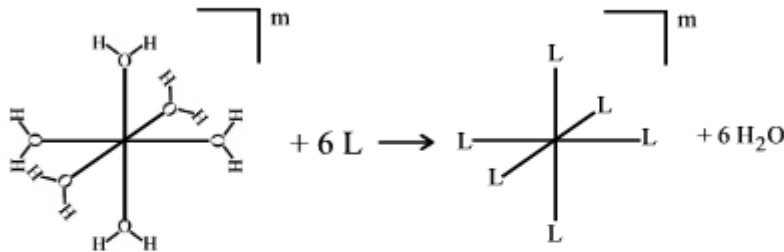
Die Gleichgewichtskonstante **K** nennt man in diesem Fall auch **„Komplexbildungskonstante“** oder **„Stabilitätskonstante“** des Komplexes. Je größer sie ist, desto stabiler ist der Komplex, d.h. desto mehr liegt das Gleichgewicht „auf der rechten Seite“.

Metallionen sind in Wasser als Lösungsmittel durch Wassermoleküle koordiniert.

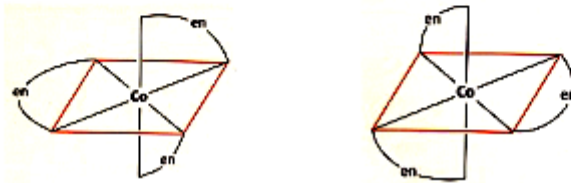
Die Bildung eines Komplexes entspricht der Substitution der Wassermoleküle durch die Liganden L.

Das Komplexbildungsgleichgewicht kann man dann auch detaillierter anschreiben, als das oben geschehen ist. Für einen oktaedrischen Komplex zeigt dies das Diagramm.

Komplexbildung = Substitution von Wasser



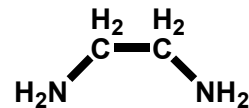
Chelatkomplex



Als „**einzählige Liganden**“ bezeichnet man solche, die mit einer Donor-Funktion eine Koordinationsstelle am Metall besetzen können (z.B. NH_3 , Cl^- , H_2O). „**Mehrzählige**“ nennt man Liganden mit mehreren Donor-Funktionen, die am Metall mehrere Koordinationsstellen besetzen können. Solche mehrzähligen Liganden nennt man auch „**Chelat-**

Liganden“, die Komplexe, die sie bilden, nennt man **Chelat-Komplexe**.

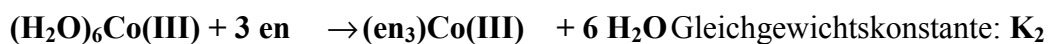
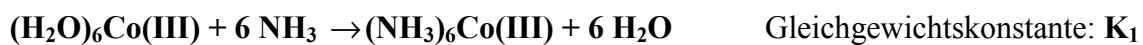
Ein Chelatligand, der sehr häufig verwendet wird, ist „Ethylendiamin“ (1,2-Diaminoethan), das häufig als „en“ abgekürzt wird.



Ethylendiamin = en

9.4.1 Chelateffekt

Chelatkomplexe sind **stabiler** als entsprechende Komplexe einzähliger Liganden.



$$K_2 \gg K_1$$

Thermodynamik

Ein thermodynamischer Grund hierfür ist, dass die **Teilchenzahl** sich bei der Bildung eines Chelatkomplexes **erhöht** (Bildung von $(en)_3Co(III)$: Linke Seite : Vier Teilchen; Rechte Seite: Sieben Teilchen) während sie bei der Bildung eines Komplexes mit einzähligen Liganden ($L_6Co(III)$, $L = NH_3$ im Beispiel) gleich bleibt.

Der **Erhöhung der Teilchenzahl** bei der Bildung eines Chelat-Komplexes entspricht eine **Entropie-Zunahme**, $\Delta S > 0$.

Mit

$$\Delta G = -RT \ln K \Rightarrow \ln K = -\Delta G / RT$$

und

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

folgt, dass dadurch ΔG stärker negativ wird und dass damit $\ln K$ und damit natürlich auch K größer wird.

Kinetik

Ein Grund dafür, dass **Chelatkomplexe** auch gegenüber der Substitution der Liganden **kinetisch stabiler** sind, als entsprechende Komplexe einzähniger Liganden, kann in der Vorstellung gefunden werden, dass bei der Substitution einer Donorfunktion des Chelatliganden, der Ligand als Ganzes immer noch mit seinen anderen Haftstellen (=Donorfunktionen) am Metall fest hängt.

Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass - in einem gegebenen Zeitintervall - die anderen Haftstellen des Chelatliganden auch noch durch Substitution gebrochen werden, ist wesentlich kleiner, als die Wahrscheinlichkeit dafür, dass die zunächst frei gesetzte Donorfunktion des Chelatliganden den neu eingetretenen Liganden wieder verdrängt:

Die Donor-Funktion des Chelat-Liganden kann, wegen ihrer räumlichen Nähe zum Metall, viel öfter einen Substitutionsversuch machen als die Liganden, die von außen kommen!

Wiederholung

Im Diagramm ist für den Chelatkomplex en_3Co^{3+} (Die Ladung ist im Diagramm der Übersichtlichkeit wegen nicht eingetragen) Bild und Spiegelbild des Komplexes dargestellt. Diese spiegelbildlichen Konfigurationen sind nicht zur Deckung zu bringen, die Verbindungen sind Enantiomere. Bei der Bildung des Komplexes entsteht das Razemat.

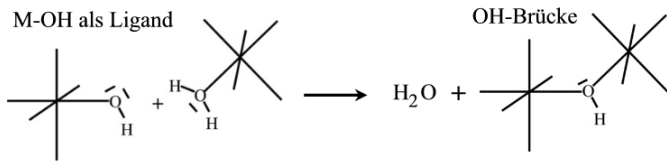
9.4.2 Auflösung von Niederschlägen durch Komplexbildung

Amphotere Hydroxide

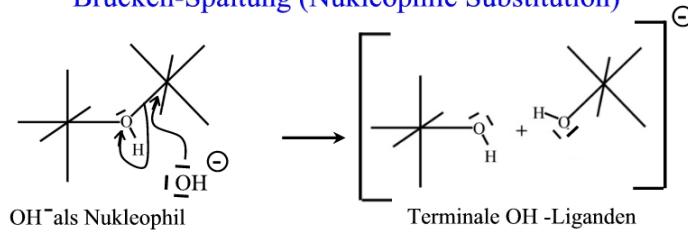
Hydroxide sind deswegen schwer löslich, weil die am **Metall gebundenen OH-Gruppen** ihrerseits gute Liganden sind, die mit einem zweiten Metallzentrum eine Bindung unter **Ausbildung einer OH-Brücke** eingehen können.

Amphotere Hydroxide

Brückenbildung (Kondensation)



Brücken-Spaltung (Nukleophile Substitution)



Diese Reaktion führt unter Substitution der an den Metallzentren gebundenen Wassermoleküle zur **Bildung polymerer und damit unlöslicher Hydroxide**

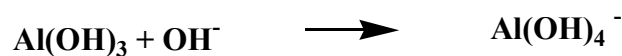
Die **Auflösung von Hydroxiden in „Säuren“** (wässrigen Lösungen, die eine hohe Konzentration von H^+ -Ionen enthalten) ist im Diagramm nicht gezeigt.

Sie entspricht der Protonierung der Brücken-OH-Gruppen unter Bildung von Wasser. Wasser ist kein Brückenligand. Die Brücke wird gebrochen und die vorher von der Brücken-OH-Gruppe besetzten Positionen werden von Wassermolekülen besetzt. Dieser Prozess der Auflösung von Hydroxiden ist sehr häufig. (Zur Kondensation von M-OH-Gruppen, die durch Lewis-Säuren katalysiert wird, siehe vorne, z.B. SiO_2).

Die **Auflösung von Hydroxiden in Basen** (Lösungen die eine hohe Konzentration von OH^- -Ionen enthalten) ist der seltener angetroffene Fall.

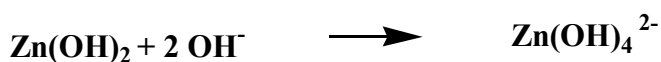
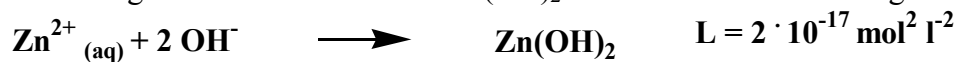
Sein Mechanismus ist im Diagramm gezeigt. Er entspricht der nukleophilen Substitution einer Brücken-OH-Gruppe durch eine „terminale“ („endständige“) OH-Gruppe. (Terminale OH-Gruppen sind bessere Liganden als Brücken-OH-Gruppen)

Beispiele:



Trotz seiner Schwerlöslichkeit löst sich $Al(OH)_3$ in einer basischen wässrigen Lösung (wässrige Lösung mit einer hohen Konzentration von OH^- -Ionen), da die Komplexbildungskonstante von $Al(OH)_4^-$ sehr groß ist.

Aus dem gleichen Grund löst sich $Zn(OH)_2$ in einer basischen wässrigen Lösung auf:



Silberhalogenide

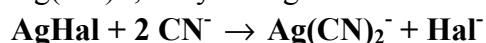
Silberhalogenide, $AgHal$, sind für $Hal = Cl, Br, I$ **schwerlöslich**, während AgF , ähnlich wie $AgNO_3$ leicht löslich ist. Ag^+ ist eine **weiche Säure** und bildet daher mit weicheren Basen

stabilere Bindungen (Cl^- , Br^- , I^- : Die Polarisierbarkeit nimmt zu; auch CN^- ist mit seinen π -Elektronen gut polarisierbar) als mit den harten Basen F^- oder NO_3^- .

Verbindung	AgCl	AgBr	AgI	AgCN
$L \text{ (mol}^2 \text{ l}^{-2}\text{)}$	$2 \cdot 10^{-10}$	$5 \cdot 10^{-13}$	$8 \cdot 10^{-17}$	$2 \cdot 10^{-14}$

Die Abfolge der Löslichkeitsprodukte der Halogenide entspricht der zunehmenden „Weichheit“ der Basen Hal^- mit größer werdendem Radius der Halogenid-Ionen.

Alle diese Verbindungen lösen sich mit überschüssigen Cyanid-Ionen unter Bildung von $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, Dicyanoargentat-Ionen auf,



da die Komplexbildungskonstante des Dicyanoargentat-Ions sehr hoch ist.

Cyanid-Laugerei

Dieser Vorgang hat technische Bedeutung, da mit Cyanid-haltigen wässrigen Lösungen Edelmetalle aus Mineralien ausgelaugt werden können.

In Gegenwart von Sauerstoff geht auch metallisches Silber unter Bildung von Dicyanoargentat in Lösung. Gold und Gold(I)-Verbindungen reagieren analog, so dass man diese Edelmetalle auf diese Weise aus den Gesteinen, in die sie eingebettet sind, extrahieren kann.

Cyanid und die von ihm durch Protonierung abgeleitete Blausäure, HCN, sind sehr giftige Verbindungen. Man kann den Prozess der Gewinnung der Edelmetalle durch „Cyanidlaugerei“ mit entsprechendem technischem Aufwand umweltverträglich durchführen. Ob das von Investoren, die die Edelmetallgewinnung in Entwicklungsländern betreiben, immer so gemacht wird, ist eine andere Frage.



Fixieren beim photographischen Prozess

Der im Formelbild gezeigte Komplex ist deswegen von Bedeutung, weil durch Thiosulfat AgBr unter Bildung des Bis(Thiosulfato)argentats(-1) aufgelöst wird.

Die SO_3^- -Funktionen der Thiosulfato-Liganden dieses Komplexes machen ihn, wegen der Wasserstoffbrücken-Bindungen zu H_2O -Molekülen des Lösungsmittel sehr gut wasserlöslich.

Das selektive Auflösen von AgBr ist deswegen technisch von Bedeutung, weil das lichtempfindliche Material konventioneller Filme AgBr ist, das durch Belichten und Entwickeln an den belichteten Stellen zu Silber umgesetzt wird. Überschüssiges AgBr muss nach dem Entwickeln des Films herausgelöst werden, da es an Licht weiter unter Bildung von Ag und Br zersetzt würde (Dunkelkammer!).

Die Komplexe der Zusammensetzung $\text{Ag}(\text{I})\text{L}_2$ sind linear gebaut. Das gilt auch für den Komplex, den Silber(I) mit Thiosulfat bildet. Dass der Thiosulfato-Ligand über den Schwefel und nicht über den Sauerstoff an das Silber gebunden ist, entspricht den Erwartungen, denn

Schwefel ist weicher als Sauerstoff. Die Stabilität der Schwefel-Silber-Bindung wird auch durch das sehr kleine Löslichkeitsprodukt von Ag_2S deutlich ($L = 5 \cdot 10^{-51} \text{ mol}^3 \text{ l}^{-3}$).

9.5 Säure-Base-Gleichgewichte

9.5.1 Autosolvolyse

Wasser hat eine sehr geringe, aber dennoch messbare elektrolytische Eigenleitfähigkeit. Das bedeutet, dass in Wasser geladene Teilchen vorhanden sein müssen. Diese Teilchen entstehen durch die Reaktion



Diese Reaktion, bei der sich das Lösungsmittel selbst solvolysiert, nennt man auch die Autosolvolyse-Reaktion des Wassers.

9.5.2 Ionenprodukt des Wassers

Die Gleichgewichtskonstante für diesen Prozess ergibt sich zu

$$K = (\text{c}_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot \text{c}_{\text{OH}^-}) / (\text{c}_{\text{H}_2\text{O}})^2$$

Die Konzentration von Wasser in Wasser ist 55.55 mol l^{-1} . Da diese Konzentration unter allen praktisch angetroffenen Bedingungen so gut wie konstant bleibt ($\text{c}_{\text{H}_3\text{O}^+}$ und c_{OH^-} sind um viele Größenordnungen kleiner als $\text{c}_{\text{H}_2\text{O}}$), definiert man das „Ionenprodukt des Wassers“, K_w , durch die Beziehung:

$$K_w = K \cdot (\text{c}_{\text{H}_2\text{O}})^2 \qquad K_w = \text{c}_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot \text{c}_{\text{OH}^-} \qquad K_w = 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2} \text{ bei } 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

Bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ hat K_w den Wert von $1 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$. In reinem Wasser sind ebenso viele OH^- -Ionen wie H_3O^+ -Ionen vorhanden (Stoffbilanz, siehe Gleichung). Die Konzentration dieser Ionen ist folglich:

$$\text{c}(\text{OH}^-) = \text{c}(\text{H}_3\text{O}^+) = K_w^{1/2} = 10^{-7} \text{ mol l}^{-1} \text{ bei } 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

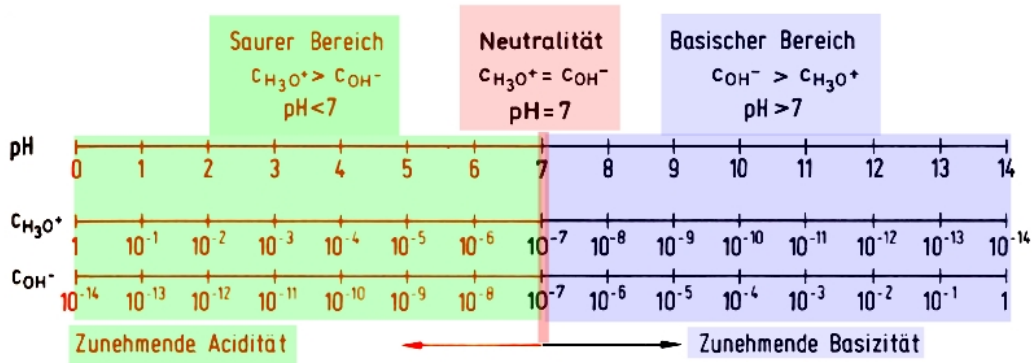
Bei vielen Gleichungen kann man, der einfacheren Schreibweise halber, die Formel H_3O^+ durch das Formelzeichen H^+ ersetzen. H_3O^+ ist nichts anderes als ein Proton, das als Lewis-Säure eine Bindung mit der Lewis-Base Wasser eingegangen ist und im übrigen in Wasser durch ein Netz von Wasserstoff-Brückenbindungen weiter stabilisiert wird (s.o.).

Die „Heterolyse“ von Wasser, seine Spaltung in $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ und $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$ ist ein endothermer Prozess:



Das Ionenprodukt des Wassers wird daher mit steigender Temperatur größer. Die Konzentration der OH^- -Ionen und der H^+ -Ionen erhöht sich mit steigender Temperatur.

Protonenkonzentration und pH



Reaktionen, die H^+ oder OH^- als Katalysator benötigen, laufen bei höherer Temperatur schneller ab. Bei Reaktionen, die H^+ oder OH^- stöchiometrisch benötigen, liegt bei hoher Temperatur das Gleichgewicht mehr auf der Seite der Produkte.

Wasser ist daher bei hoher Temperatur korrosiver als bei Normalbedingungen. Dies stellt ein erhebliches technisches Problem dar (Korrosion von Dampfleitungen, Heißwasserleitungen etc.)

9.5.3 Definition pH und pOH

Da die Konzentration von Protonen und Hydroxid-Ionen in Wasser unter den meisten Bedingungen sehr viel kleiner als 1 mol l^{-1} ist ($10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$ in reinem Wasser), wird zur Angabe der Konzentration dieser Spezies meist der negative dekadische Logarithmus der Konzentration verwendet:

Für $y = 10^x$ ist $\text{Log}(y) = \text{Log}(10^x) = x$ und damit $-\text{Log}(y) = -x$

pH: Für $c(\text{H}^+) = 10^{-x} \text{ mol l}^{-1}$ gilt definitionsgemäß $\text{pH} = -\text{Log}(10^{-x}) = x$

pOH: Für $c(\text{OH}^-) = 10^{-x} \text{ mol l}^{-1}$ gilt definitionsgemäß $\text{pOH} = -\text{Log}(10^{-x}) = x$

Mit $K_w = 10^{-14}$ folgt: $\text{pH} + \text{pOH} = 14$

Die Protonenkonzentration in reinem Wasser beträgt bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ $10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$, d.h. reines Wasser hat einen pH-Wert von 7.

Man sagt: Reines Wasser ist „neutral“ und meint damit, dass es gleich viele Protonen wie OH^- Ionen enthält. Der entsprechende pH-Wert von 7 entspricht der „Neutralität“. Wenn in

einer wässrigen Lösung die Protonenkonzentration höher ist, als in reinem Wasser, dann nennt man die Lösung „**sauer**“. Wenn sie kleiner ist als in reinem Wasser, dann bezeichnet man die Lösung als „**basisch**“. Eine solche Lösung hat eine höhere Konzentration an OH⁻-Ionen als reines Wasser ($c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = 10^{-14}$; $\text{pH} + \text{pOH} = 14$, s.o.).

9.5.4 Säuren und Basen in Wasser

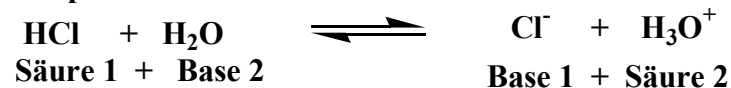
Säure-Base-Definition nach Brønsted

Die gebräuchliche Definition von Säuren und Basen in Wasser stammt von Brønsted (J.N. Brønsted, 1879 – 1947, Kopenhagen).

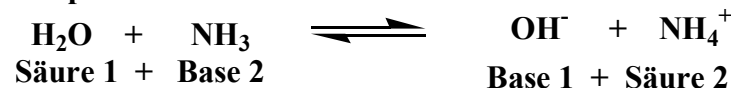
Säuren sind Stoffe, die H⁺-Ionen abgeben können

Basen sind Stoffe, die H⁺-Ionen aufnehmen können

Beispiel 1



Beispiel 2



In der Gleichung, welche die Reaktion einer Säure oder einer Base mit Wasser beschreibt, treten notwendig immer „**korrespondierende Säure-Base-Paare**“ auf (Säure1/Base1 und Säure 2/Base 2, s.o.).

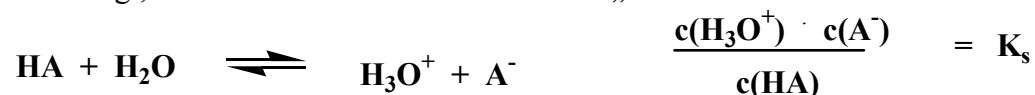
Das Lösungsmittel Wasser selbst ist sowohl eine Säure als auch eine Base:

Wasser kann als Base Protonen unter Bildung der Säure H₃O⁺ aufnehmen.

Wasser kann als Säure ein Proton unter Bildung der Base OH⁻ abgeben.

Säurestärke, pKs-Wert

Wenn bei der Reaktion einer Säure HA mit Wasser das Gleichgewicht weit auf der rechten Seite liegt, dann nennt man die Säure HA eine „starke Säure“.



Wenn das Gleichgewicht weit auf der linken Seite liegt, nennt man HA eine schwache Säure. Als Maß für die Säurestärke wird die **Säurekonstante, K_s**, definiert. Sie ergibt sich nach dem Massenwirkungsgesetz aus der Gleichgewichtskonstanten K

$$K = (c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{A}^-)) / (c(\text{HA}) \cdot c(\text{H}_2\text{O}))$$

als

$$K_s = K \cdot c(\text{H}_2\text{O})$$

Wobei $c(\text{H}_2\text{O})$ in sehr guter Näherung als konstant angesehen werden kann (s.o.) und daher in die Säurekonstante einbezogen wird.

Anstelle des K_s -Wertes wird meist der $\text{p}K_s$ -Wert angegeben, der, analog zur Definition des pH-Wertes, als **negativer dekadischer Logarithmus** des Wertes von K_s definiert ist.

Einem K_s -Wert von 1 entspricht daher ein $\text{p}K_s$ -Wert von 0.

K_s -Werte von größer als 1 entsprechen $\text{p}K_s$ -Werten von < 0

K_s -Werte von kleiner als 1 entsprechen $\text{p}K_s$ -Werten von > 0

Starke Säuren

Starke Säuren HA mit K_s -Werten von > 10 , entsprechend $\text{p}K_s$ -Werten von < -1 , sind in verdünnten wässrigen Lösungen praktisch vollständig **solvolysiert**, bzw., wie man auch sagt, „dissoziiert“. Alle Protonen aus HA gehen bei starken Säuren auf die Base Wasser unter Bildung von H_3O^+ über.

Beispiele:

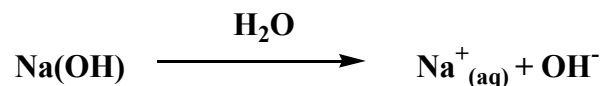
Säure / Konjugierte Base	$\text{HClO}_4 /$ ClO_4^-	$\text{HCl} /$ Cl^-	$\text{H}_2\text{SO}_4 /$ HSO_4^-	$\text{HNO}_3 /$ NO_3^-
$\text{p}K_s$ -Wert	-10	-7	-3	-1.4

Die zu den starken Säuren konjugierten Basen sind notwendig sehr schwache Basen. Sie haben nur eine schwache Tendenz, sich in Wasser an Protonen zu binden.

Starke Basen

Starke Basen sind Stoffe B, die in Wasser praktisch quantitativ unter Bildung von BH^+ protoniert werden. Das Resultat dieser Reaktion ist die Bildung einer äquivalenten Menge von OH^- -Ionen, so dass die Lösung basisch reagiert. Die zu einer starken Base B korrespondierende Säure BH^+ ist notwendig eine sehr schwache Säure. Sie hat wenig „Neigung“ mit OH^- -Ionen zu Wasser abzureagieren.

Gebräuchliche starke Basen sind Alkalimetallhydroxide, wie NaOH oder KOH, die in Wasser vollständig unter Bildung von aquatisierten Alkali-Ionen und Hydroxid-Ionen reagieren.



pH-Wert von Lösungen starker Säuren oder starker Basen

Der pH-Wert von Lösungen, die starke Säuren oder starke Basen enthalten, ergibt sich näherungsweise unter der Annahme quantitativer Dissoziation sehr einfach aus der Konzentration der Säure oder Base.

Zum Beispiel gilt für die starke Säure HCl: $c(\text{H}^+) = c(\text{HCl})$

Für die starke Base NaOH gilt entsprechend: $c(\text{OH}^-) = c(\text{NaOH})$

Der pH-Wert ergibt sich für die **Säure** als $\text{pH} = -\text{Log}(c(\text{H}^+))$

Für die **Base** folgt der pH-Wert aus $\text{pOH} = \text{Log}(c(\text{OH}^-))$ und $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$

Näherungen bei pH-Berechnungen

Die hier und im Folgenden angegebenen Formeln für die Berechnung des pH-Wertes von Lösungen beruhen auf zwei Näherungen:

1. Die **Eigendissoziation des Lösungsmittels Wasser** kann, wegen des sehr kleinen Ionenprodukts von $K_w = 10^{-14}$ bei der Berechnung der Konzentration von Protonen bzw. OH^- -Ionen in der Lösung im allgemeinen vernachlässigt werden.

Das gilt aber nicht mehr, wenn die Konzentration der Säure (oder Base) sehr klein ist.

Beispiel: Während es richtig ist, dass die Protonenkonzentration in einer wässrigen Lösung, die 0.1 mol l^{-1} HCl enthält (0.1 molare Salzsäure) $10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$ beträgt ($\text{pH} = 1$) kann es nicht richtig sein, dass, wie die angegebene Formel ergibt, der pH-Wert von 10^{-8} molarer Salzsäure gleich 8 wäre. Die Lösung muss sicher saurer sein als reines Wasser, d.h. ihr pH-Wert muss kleiner als 7, sein.

Der Fehler in der Berechnung steckt darin, dass die Eigendissoziation des Wassers nicht mit berücksichtigt wurde, die bei einer so verdünnten Säure die Protonenkonzentration in ähnlicher Größenordnung beeinflusst wie die Säure selbst.

2. **Starke Säuren und Basen:** Der Berechnung liegt die **Annahme vollständiger Dissoziation** der Säure (oder Base) zugrunde (K_s „praktisch unendlich groß“), während die K_s -Werte realer Säuren und Basen auch bei sehr starken Säuren oder Basen endliche Werte haben.

Mit $K_s = (c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^-)) / c(\text{HA})$ folgt, dass bei sehr hohen Protonenkonzentrationen auch die Rückreaktion von H^+ und A^- zu HA in die Berechnung mit einbezogen werden muss.

3. **Schwache Säuren und Basen:** Hier wird meist die zusätzliche **vereinfachende Annahme** gemacht, dass von einer schwachen Säure (z.B. $\text{p}K_s = 5$) ein so geringer Anteil dissoziiert ist, dass die **Konzentration von HA gleich der eingesetzten Konzentration** $c(\text{HA})$ ist. (s.u. Säure-Base-Gleichgewichte).

Bei starken Säuren und Basen geben die Näherungen 1) und 2) in den meisten praktisch relevanten Fällen (Konzentration der Säuren(bzw. Basen) im Bereich von einigen mol l^{-1} bis etwa $10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$) das richtige Ergebnis, da weder die Eigendissoziation des Wassers noch die Protonierung des zur Säure konjugierten Anions (bzw. die Deprotonierung der zur Base konjugierten Säure) einen nennenswerten Beitrag zur Protonenkonzentration in der Lösung liefert.

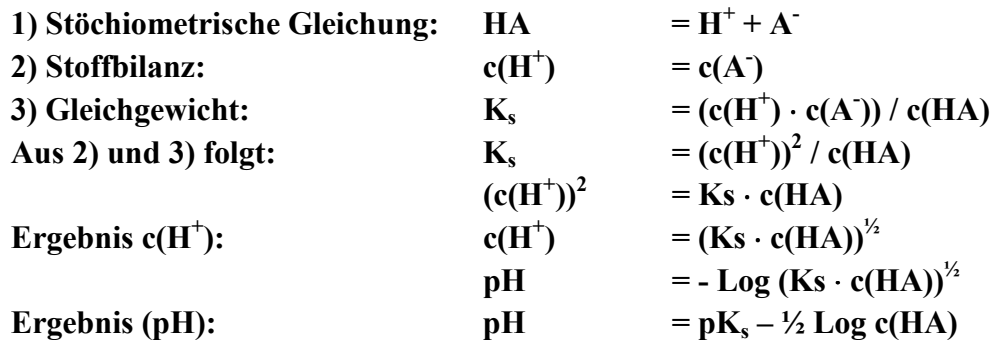
Säure-Base-Gleichgewichte

Säuren, deren $\text{p}K_s$ -Werte positiv sind, deren Säurekonstanten also kleiner als 1 sind, erfordern bei der Berechnung des pH-Wertes ihrer Lösungen die Berücksichtigung des Gleichgewichtes:



Sie sind nicht mehr unter allen Bedingungen vollständig dissoziiert und die für starke Säuren als Näherung brauchbare Annahme der vollständigen Dissoziation (Näherung 2 oben) gilt auch näherungsweise nicht mehr.

Die Berechnung des pH-Wertes geschieht hier wie folgt:



Wenn man Lust hat, kann man die Ergebnisformeln auswendig lernen. Das ist aber nicht notwendig, da man immer auch in der Lage sein muss, die Formeln herzuleiten, was, wie man sieht, sehr einfach ist.

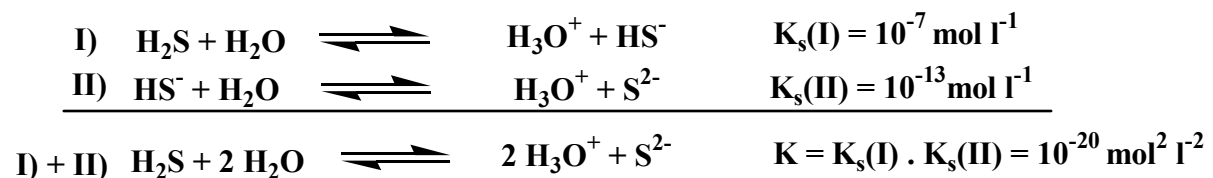
Herleiten muss man die Formeln deswegen können, weil man nur so sehen kann, wo ihr Geltungsbereich liegt:

Bei der Ableitung der Formeln wurde die Eigendissoziation des Lösungsmittels (Näherung 1 oben) nicht berücksichtigt. Bei sehr schwachen Säuren oder bei sehr verdünnten Lösungen von Säuren kann der von der Eigendissoziation des Lösungsmittels gelieferte Beitrag aber in der gleichen Größenordnung sein, wie der Beitrag der Säure selbst!

Bei der Ableitung der Formeln wurde weiter angenommen (Näherung 3, oben), dass der Anteil der Säure HA, der sich zu H⁺ und A⁻ umgesetzt hat, gegenüber der Gesamtmenge von HA vernachlässigbar klein ist, so dass c(HA) der Konzentration an HA entspricht, die in die Lösung eingebracht wurde (Näherung 3).

Mehrbasige Säuren

Eine Säure wie H₂S kann in zwei Solvolyse-Stufen Protonen abgeben:



Solche Säuren nennt man „mehrbasig“.

Charakteristisch für das Solvolyseverhalten mehrbasiger Säuren ist, dass die **Säurekonstanten mit jeder Dissoziationsstufe um vier bis sechs Größenordnungen**

kleiner werden (Siehe Tabelle, unten). Die Ursache für dieses generelle Verhalten mehrbasiger Säuren (Siehe Tabelle, unten) liegt darin, dass, wegen der Coulomb-Anziehung, die Ablösung eines positiven Teilchens, des Protons, umso mehr Energie erfordert, je höher die negative Ladung des Teilchens ist.

Den Formelzeilen entnimmt man zugleich, dass die Säurekonstanten (ebenso wie die Gleichgewichtskonstanten) der Einzelgleichungen multipliziert werden müssen, wenn die Einzelgleichungen zu einer Gesamtgleichung addiert werden. Das ist durch Anschreiben des Massenwirkungsgesetzes für jede Einzelgleichung und für die Gesamtgleichung unmittelbar einleuchtend und wird hier deswegen nicht vorgeführt.

Am obigen Beispiel erkennt man in einem speziellen Fall, dass die Konzentration der bei der Solvolyse einer schwachen Säure gebildeten Anionen („konjugierten Basen“) vom pH-Wert der Lösung abhängt.

In einer 10^{-1} molaren Lösung von H_2S liegen entsprechend der Beziehung:

$$K = ((c(\text{H}^+))^2 \cdot c(\text{S}^{2-})) / c(\text{H}_2\text{S})$$

$$c(\text{S}^{2-}) = K \cdot c(\text{H}_2\text{S}) / (c(\text{H}^+))^2$$

$$c(\text{S}^{2-}) = 10^{-20} \cdot 10^{-1} / (c(\text{H}^+))^2$$

bei einem pH-Wert von 1 (0.1 molare Salzsäure) 10^{-19} mol Sulfid-Ionen pro Liter vor. Bei einem pH-Wert von 10 ergibt die Formel einen Wert von 10^{-1} mol l^{-1} für die Sulfid-Ionen-Konzentration, d.h. die Formel ergibt, dass alles H_2S ist in Sulfid-Ionen übergegangen sein sollte.

Dass die **Formel nur näherungsweise richtig** sein kann, erkennt man daran, dass bei pH-Werten von größer als 10 nach der Formel mehr Sulfidionen vorhanden sein sollten als überhaupt vorhanden sein können, da die maximale Konzentration ja, entsprechend dem Vorliegen einer 10^{-1} - molaren H_2S -Lösung, durch die Konzentration von H_2S auf 10^{-1} mol l^{-1} begrenzt ist.

Es ist klar, worin der „Fehler“ in der Formel liegt: Die Näherung (3, siehe oben), dass die Konzentration von H_2S als konstant angesehen werden könnte, gilt natürlich nicht mehr, wenn H_2S in erheblichem Maß solvolysiert wird. Schon bei $\text{pH}=10$ ist ja nach der Überschlagsrechnung anhand der Formel überhaupt kein H_2S mehr vorhanden!

In solchen Fällen muss man das Massenwirkungsgesetz ohne Zuhilfenahme von Näherungen wie 3) auswerten, was zu wenigstens quadratischen Gleichungen führt. Wenn es darauf ankommt, muss man das so durchrechnen.

In der Praxis genügt es jedoch in fast allen Fällen eine **Überschlagsrechnung** mithilfe der angegebenen Näherungen zu machen. Man muss sich der Näherungen und der Fehler, die man mit Ihnen macht, nur jeweils bewusst sein.

Säuren und Säurekonstanten

Säure	pK _s	Konjugierte Base	Säure	pK _s	Konjugierte Base
H ₂ SO ₄	- 3	HSO ₄ ⁻	HSO ₄ ⁻	+ 2	SO ₄ ²⁻
H ₃ PO ₄	+ 2	H ₂ PO ₄ ⁻	H ₂ PO ₄ ⁻	+ 7	HPO ₄ ²⁻
			HPO ₄ ²⁻	+ 12	PO ₄ ³⁻
H ₂ S	+ 7	HS ⁻	HS ⁻	+ 13	S ²⁻
H ₂ SO ₃	+ 2	HSO ₃ ⁻	HSO ₃ ⁻	+ 7	SO ₃ ²⁻
CO ₂ /H ₂ O	+ 6	HCO ₃ ⁻	HCO ₃ ⁻	+ 10	CO ₃ ²⁻
CH ₃ COOH Essigsäure, HAc	+ 5	CH ₃ COO ⁻ Acetat-Ion, Ac ⁻	HF	+ 3	F ⁻

Einstellung der Konzentration eines Stoffes durch pH-Wert

Die Abhängigkeit des Konzentrationsverhältnisses von Säure und konjugierter Base vom pH-Wert hat große praktische Bedeutung, da man durch Einstellen des pH-Wertes dieses Konzentrationsverhältnis einstellen kann. Damit kann, bei bekannter Konzentration des Stoffes (das was man an Säure oder Base eingewogen hat), die Konzentration der konjugierten Base ebenso wie die Konzentration der Säure gezielt eingestellt werden kann.

Auf die Bildung schwerlöslicher Sulfide angewandt heißt das, dass man sehr schwer lösliche Sulfide z.B. HgS ($L = 2 \cdot 10^{-54} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$) schon in stark saurer Lösung mit H₂S ausfällen kann, während leichter lösliche Sulfide wie MnS ($L = 7 \cdot 10^{-16} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$) erst im basischen Bereich mit H₂S ausgefällt werden können.

Pufferlösungen

Die Einstellung des pH-Wertes auf einen bestimmten und auch bei Zugabe von wenig Säure oder wenig Base konstant bleibenden Wert, gelingt einfach durch Puffersysteme.

In einem Puffersystem ist eine Säure und ihre konjugierte Base in jeweils gleicher Konzentration enthalten.

Aus



und

$$K_s = (\text{c}(\text{H}^+) \cdot \text{c}(\text{A}^-)) / \text{c}(\text{HA})$$

Folgt

$$\text{c}(\text{H}^+) = K_s \cdot (\text{c}(\text{A}^-)) / \text{c}(\text{HA})$$

Mit

$$(\text{c}(\text{A}^-)) / \text{c}(\text{HA}) = 1 \text{ (Pufferlösung, Voraussetzung)}$$

folgt

$$\text{pH} = \text{pK}_s$$

Der **pH-Wert einer Pufferlösung entspricht** daher dem **pKs-Wert der Säure**, aus der der Puffer durch Mischung gleicher molarer Mengen der Säure und ihrer konjugierten Base hergestellt worden ist.

Die Wirkung von Pufferlösungen beruht darauf, dass zwar durch Zugabe irgendeiner Säure A^- in HA übergeht, dass aber das Verhältnis $(c(A^-)) / c(HA)$ dennoch annähernd unverändert bleibt, solange nur die Menge an der Puffersubstanzen wesentlich größer ist, als die Menge der zugegebenen Säure. Das gleiche Argument gilt für den Versuch, den pH-Wert durch Zugabe einer Base zu verändern.

Puffer halten den pH-Wert konstant, auch wenn der Lösung Säure oder Base zugefügt wird.

pH-Wert von Salzlösungen

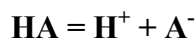
1. Salze, die aus starken Säuren und starken Basen gebildet werden

Salze, die aus starken Säuren und starken Basen gebildet werden, lösen sich in Wasser ohne dass sich der pH-Wert verändert. Aus dem Wasserstoff von HA und der OH -Gruppe von MOH wird quantitativ Wasser gebildet. M^+ und A^- liegen als solvatisierte Ionen in Wasser vor.

2. Salze, die aus schwachen Säuren und starken Basen gebildet werden

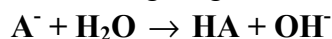
Salze, die aus schwachen Säuren und starken Basen gebildet werden, bilden in Wasser zu einem gewissen Anteil die schwache Säure zurück. Das Anion der schwachen Säure ist notwendig eine starke Base. Es reagiert mit Wasser teilweise unter Bildung von Säure und OH^- -Ionen. Wo das Gleichgewicht bei dieser Reaktion liegt, hängt von der Säurekonstanten der Säure ab.

Für die Säure HA gilt:



$$K_s = (c(H^+) \cdot c(A^-)) / c(HA)$$

Die Lösung reagiert basisch wegen:



Die Basenkonstante K_b für die Base A^- ist damit definiert durch:

$$K_b = (c(HA) \cdot c(OH^-)) / c(A^-)$$

$$c(OH^-) = K_b \cdot c(A^-) / c(HA)$$

Mit der Näherung, dass alles OH^- aus A^- entstanden ist (Siehe stöchiometrische Gleichung) folgt:

$$c(OH^-) = c(HA)$$

Damit folgt für $c(OH^-)$ die Bestimmungsgleichung:

$$(c(OH^-))^2 = K_b \cdot c(A^-)$$

der pH-Wert ergibt sich nach $\text{pH} + \text{pOH} = 14$

Das Verhältnis von K_b zu K_s ergibt sich durch das Ionenprodukt des Wassers ($10^{-14} \text{ mol l}^{-2}$):

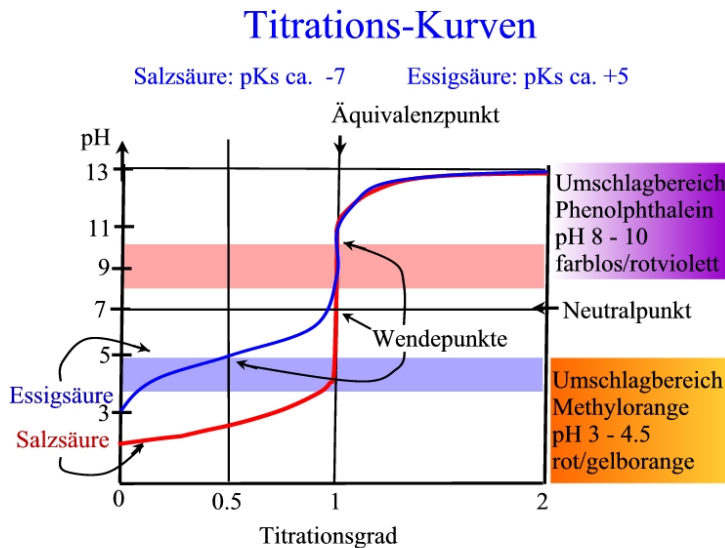
$$K_w = c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{H}^+) = 10^{-14}$$

$$K_b = (K_w \cdot c(\text{HA})) / (c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^-))$$

$$K_b = K_w / K_s$$

Titration

Den Gehalt einer Lösung an einer Säure kann man durch Titration bestimmen. Dabei versetzt man die Lösung schrittweise mit einer Lösung, deren Konzentration an Base man kennt. Man beobachtet die Veränderung des pH-Wertes und kann aus der Form der Kurve, die man erhält, wenn man den pH-Wert gegen die zugegebene Menge des Titrationsmittels (Base bekannter Konzentration) aufträgt, die Menge an Säure ermitteln, die in der Probelösung vorhanden war.



Das gelingt deswegen, weil der pH-Wert sich sprunghaft ändert, wenn der „Äquivalenzpunkt“ erreicht ist, d.h. wenn jedes durch die Säure in der Probelösung vorhandene Proton durch ein OH^- -Ion der zugegebenen Base „neutralisiert“ ist ($\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$!).

Man braucht daher nicht den ganzen pH-Bereich durch Messen zu verfolgen. Es genügt, wenn man bemerkt,

bei welcher Menge zugegebenen Titrationsmittel der **pH-Sprung** stattfindet.

Hierzu verwendet man häufig Farbstoffe, die ihre Farbe in einem bestimmten pH-Bereich stark verändern. Solche Stoffe nennt man „**Indikatoren**“

Im Diagramm sind die Kurven schematisch dargestellt, die man erhält, wenn man Salzsäure ($0,01 \text{ mol l}^{-1}$ entsprechend $\text{pH} = 2$) bzw. Essigsäure ($0,1 \text{ mol l}^{-1}$ entsprechend ca. $\text{pH} = 3$) mit Natronlauge ($0,1 \text{ mol l}^{-1}$) „titriert“.

Bei der starken Säure HCl bleibt der pH-Wert im sauren Bereich bis praktisch alles HCl umgesetzt ist. Dann springt der pH-Wert in den basischen Bereich um schließlich, wenn in der Lösung hauptsächlich das Titrationsmittel Natronlauge als „pH-aktive Substanz“ enthalten ist, den pH-Wert des Titrationsmittels anzunehmen ($0,1 \text{ mol l}^{-1}$ NaOH entspricht $\text{pH} = 13$).

Bei der Titration von Essigsäure, CH_3COOH , (Im Diagramm ca. $0,1 \text{ mol l}^{-1}$), erreicht man nach Zugabe der **halben äquivalenten Menge** an Natronlauge ein Konzentrationsverhältnis, das der Zusammensetzung des **Puffergemisches** $c(\text{Acetat})/c(\text{Essigsäure}) = 1/1$ entspricht.

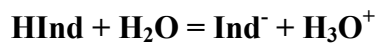
Bei dieser Zusammensetzung hat das Gemisch den pH-Wert, der zahlenmäßig dem pK_s-Wert der Säure entspricht (Essigsäure pK_s ca. 5). Man nennt diesen Punkt auch „**Halbtitrationspunkt**“. Die Kurve hat an dieser Stelle einen Wendepunkt.

Die Ermittlung des pH-Wertes an diesem Punkt ist ein bequemes Mittel um den pK_s-Wert einer Säure zu bestimmen!

Am Äquivalenzpunkt (Wendepunkt der Kurve) liegt Natriumacetat vor. Der pH-Wert einer Lösung, die 0.1 mol l⁻¹ NaOAc enthält ist ca. 9. ($(c(\text{OH}^-))^2 = K_b \cdot c(\text{A}^-)$; $K_b = 14 - \text{pK}_s = 9$, Siehe oben). Die sprunghafte pH-Wert-Änderung findet daher bei ca. pH = 9 statt. Wegen des nicht vernachlässigbaren Gleichgewichtes zwischen Säure und konjugierter Base ist der „Umschlag“ weniger „scharf“, d.h. die Änderung des pH-Wertes am Äquivalenzpunkt ist kleiner als bei der Titration einer starken Säure wie HCl.

Indikatoren

Indikatoren sind Farbstoffe, die solvolysierbare saure Gruppen enthalten:



HInd steht dabei für das Indikatormolekül in seiner protonierten Form.

Durch Deprotonierung entsteht daraus die konjugierte Base **Ind⁻**.

HInd und Ind⁻ haben verschiedene Farben.

Der Indikator ist eine Säure mit einem bestimmten pK_s-Wert.

Es gilt daher:

$$K_{s(\text{HInd})} = (c(\text{H}^+) \cdot c(\text{Ind}^-)) / c(\text{HInd})$$

Woraus folgt:

$$\text{pH} = \text{pK}_{s(\text{HInd})} + \text{Log}(c(\text{Ind}^-) / c(\text{HInd}))$$

Dies bedeutet:

Bei der Änderung des pH-Wertes der Lösung um eine Einheit ändert sich das Konzentrationsverhältnis (c(Ind⁻) / c(HInd)) um den Faktor 10.

Die Änderung des Mischungsverhältnisses der beiden Farben (von Ind⁻ und von HInd) um den Faktor 10 ist für das Auge meist sehr gut zu erkennen, so dass der Umschlagsbereich von Indikatoren im Bereich von 2 pH-Einheiten liegt.

Wegen der sprunghaften Änderung des pH-Wertes bei der Titration in der Nähe des Äquivalenzpunktes (Siehe Diagramm) ist die mit Indikatoren mögliche Genauigkeit der Bestimmung des pH-Wertes auf ± eine pH-Einheit für die quantitative Analyse des Gehalts einer Lösung an Säure ausreichend.

Alles was hier am Beispiel der Titration von Säuren mit Basen beschrieben wurde, lässt sich auf die Titration von Basen mit Säuren übertragen. Als Titrationsmittel verwendet man in diesem Fall anstelle der starken Säure HCl die Starke Base NaOH.

9.5.5 Beziehungen zwischen Lewis- und Brønsted- Säuren und Basen.

Das Proton ist eine Lewis-Säure, das OH⁻ -Ion eine Lewis Base.

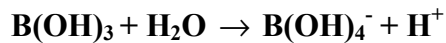
Wenn Lewis-Säuren in Wasser eingebracht werden, dann bilden sie mit Wasser ein Lewis-Säure-Base-Addukt.

Starke Lewis-Säuren polarisieren die koordinierten Wassermoleküle so stark, dass diese ein Proton abgeben:

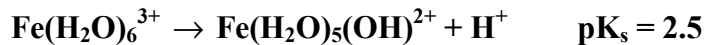


Auf diese Weise kann sich Lewis-Acidität als Brønsted-Acidität äußern.

Beispiele:



Die saure Wirkung von Borsäure ist nicht auf die Solvolyse der OH-Gruppen der Borsäure zurückzuführen. Sie rührt daher, dass Borsäure mit Wasser ein Addukt bildet, das aus dem koordinierten Wassermolekül ein Proton an die Lösung abgeben kann.



Eisen(III)-Salze reagieren in Wasser zu sauren Lösungen, da die koordinierten Wassermoleküle Protonen an die Lösung abgeben können, wobei aus den H₂O-Liganden die fester gebundenen OH-Liganden werden. Aluminium-Salze reagieren ähnlich (pK_s = 5).

Die Tendenz, eines als Lewis-basischer Ligand in einem Komplex gebundenen Wassermoleküls ein Proton abzugeben, ist umso größer, je höher die Oxidationsstufe des Zentralelements ist.

9.6 Index

A		Exotherm.....	3
Addukt	7	F	
Alumosilikate.....	8	Fällung	4
Amphotere Hydroxide	10	Fixieren beim photographischen Prozess	12
Analytik	5	G	
Ä		Gips	4
Äquivalenzpunkt.....	22	Grenzfälle.....	8
A		H	
Aufspaltung	6	Halbtitrationspunkt.....	23
B		harte Basen.....	5
basisch	15	Harte Basen.....	7
Beispiel zu Löslichkeitsprodukt	3	harte Säuren.....	5
Beispiele zu Auflösen von Hydroxiden in Basen	11	Harte Säuren.....	7
Beispiele zu Beziehungen zw. Brønsted – Säuren u. Basen	24	Heterolyse	13
Beispiele zu Säuren und Basen in Wasser	15	HOMO	7
Beispiele zu Starke Säuren	16	I	
Borsäure.....	24	Indikatoren	22, 23
Brønsted.....	15	Ionenprodukt des Wassers	13, 22
C		K	
Chelat-Komplexe.....	9	Kalk.....	4
Chelat-Liganden	9	Kinetik	10
Cyanid-Laugerei	12	Komplexbildungskonstante.....	8
D		konjugierten Basen.....	19
dissoziiert.....	16	korrespondierende Säure-Base-Paare	15
Donorfunktionen.....	10	L	
dynamisches Gleichgewicht	2	Löslichkeitsprodukt.....	3
E		LUMO	7
Eigendissoziation des Lösungsmittels Wasser	17	M	
Einstellung der Konzentration eines Stoffes durch pH-Wert	20	Massenwirkungsgesetz.....	2
einzhäufige Liganden.....	9	Mehrbasige Säuren	18
Enantiomere.....	10	Mehrzählig	9
Endotherm	3	Mineralien	4
Entropie	6	N	
Entropie-Zunahme	9	Näherungen bei pH-Berechnungen	17
Ethylendiamin.....	9	Neutralität.....	14
		Niederschlag.....	2

O		Säurestärke, pK_s-Wert 15	
OH-Brücke.....	10	Schwer lösliche Stoffe 4	
Ordnungsprinzip	7	Silberhalogenide 11	
P		Silikate	
pH-Sprung	22	Solvatationsenergie	
pH-Wert von Lösungen starker Säuren		solvolysiert..... 16	
oder starker Basen	16	Stabilitätskonstante	
pH-Wert von Salzlösungen	21	Starke Basen 16	
pK _s -Wert.....	16	starke Säure..... 15	
Pufferlösungen	20	Starke Säuren 16	
Q		Stöchiometrische Gleichung	
Quantitative Bestimmung.....	4	Stoffbilanz..... 18	
R		T	
Razemat	10	Teilchenzahl..... 9	
Reduktion.....	7	terminal	
Regel für die Stabilität von Säure/Base-		Thermodynamik 9	
Addukten	6	Titration 22	
S		W	
sauer.....	15	Wasserstoff-Brückenbindungen..... 13	
Säure-Base-Definition nach Brønsted	15	weiche Basen..... 5	
Säure-Base-Gleichgewichte	17	Weiche Basen..... 8	
Säurekonstante, K _s	15	weiche Säuren	
Säuren und Säurekonstanten	20	Weiche Säuren	