



Chemie

für Studierende der Medizin
und Biowissenschaften

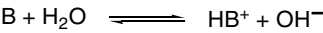
3., aktualisierte Auflage

Carsten Schmuck
Bernd Engels
Tanja Schirmeister
Reinhold Fink

und

$$pK_s = -\lg K_s = -\lg \frac{[H_3O^+] \cdot [A^-]}{[HA]}$$

Analog kann man natürlich für eine Base B die **Basenkonstante** K_b und den **pK_b -Wert** definieren:



$$K_b = K \cdot [H_2O] = \frac{[HB^+] \cdot [OH^-]}{[B]}$$

und

$$pK_b = -\lg K_b = -\lg \frac{[HB^+] \cdot [OH^-]}{[B]}$$

Allgemein gilt:

- Je kleiner der pK_s -Wert ist, desto stärker ist eine Säure.
- Je kleiner der pK_b -Wert ist, desto stärker ist eine Base.

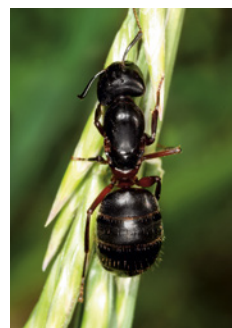
Die entsprechenden Säure- und Basenkonstanten für gängige Säuren und Basen kann man in Tabellen nachschlagen (► Tabelle 6.1).

Säure/konjugierte Base Chemische Formel pK_s/pK_b	Bedeutung
Chlorwasserstoff/Chlorid HCl/Cl^- −6/20	Starke Mineralsäure, eine Lösung von HCl-Gas in Wasser heißt Salzsäure, Magensaft (pH 1–2) enthält Salzsäure.
Salpetersäure/Nitrat HNO_3/NO_3^- −1,3/15,3	Starke Mineralsäure, wird zum Trennen von Gold und Silber verwendet (Scheidewasser), Nitrate sind Bestandteil von Düngemitteln.
Ameisensäure/Formiat HCO_2H/HCO_2^- 3,8/10,2	Konservierungsstoff, Nesselgift bei Pflanzen und Tieren (zum Beispiel Brennnessel, Ameise)
Essigsäure/Acetat $H_3C-CO_2H/H_3C-CO_2^-$ 4,8/9,2	Haushaltessig enthält ca. 5 Prozent Essigsäure, Essigsäure wird als Säuerungsmittel in der Lebensmittelindustrie verwendet.
Hypochlorige Säure/Hypochlorit $HOCl/OCl^-$ 7,5/6,5	Desinfektionsmittel mit bleichender und oxidierender Wirkung (Kapitel 7.3), Eau de Javelle ist eine wässrige Lösung von Kaliumhypochlorit.
Ammoniumion/Ammoniak NH_4^+/NH_3 9,3/4,7	Eine Lösung von NH_3 -Gas in Wasser heißt Salmiak-Geist, NH_3 ist ein starkes Zellgift, bei Niereninsuffizienz oder genetischen Defekten im Harnstoffzyklus (Kapitel 14.2) wird vermehrt Ammoniak gebildet.
Blausäure/Cyanid HCN/CN^- 9,4/4,6	Hochtoxisch durch Blockade der Atmungskette, Tod durch inneres Erstickern (Kapitel 8.6), Bittermandelgeruch

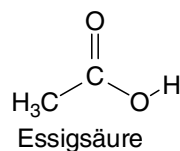
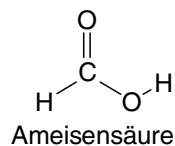
Säure/konjugierte Base Chemische Formel pK_s/pK_b	Bedeutung
Milchsäure/Lactat $\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CO}_2\text{H} / \text{H}_3\text{C}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CO}_2^-$ 3,9/10,1	Entsteht im Muskelstoffwechsel bei anaerober Zellatmung (Kapitel 5.5), Lebensmittelzusatzstoff (E270), antibakterieller Zusatz zu Flüssigseifen (Formelschreibweise Kapitel 9.4)
Brenztraubensäure/Pyruvat $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}-\text{CO}_2\text{H} / \text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}-\text{CO}_2^-$ 2,5/11,5	Wichtige Rolle im Stoffwechsel der Kohlenhydrate (Kapitel 12)
Buttersäure/Butyrat $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} / \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2^-$ 4,8/9,2	Einfachste Fettsäure (langkettige Carbonsäure, Kapitel 11.10), Fettsäuren sind Bestandteile von Lipiden (Fetten); der unangenehme Geruch von Erbrochenem oder ranziger Butter wird durch Buttersäure verursacht; Seifen sind Alkalisalze von Fettsäuren, sie reagieren in Wasser alkalisch.
Guanidinium/Guanidin $\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{NH}_2^+}{\parallel}-\text{NH}_2 / \text{H}_2\text{N}-\overset{\text{NH}}{\parallel}-\text{NH}_2$ 13,6/0,4	Guanidin ist eine der stärksten organischen Basen, enthalten in Molekülen wie Kreatin, Kreatinin oder Arginin (Kapitel 13) sowie in Arzneistoffen wie Metformin (orales Antidiabetikum) oder Chlorhexidin (Antiseptikum).

Tabelle 6.1: Wichtige einprotonige Säuren und Basen

Ameisensäure (HCO_2H) hat zum Beispiel einen pK_s -Wert von 3,8 (mittelstarke Säure), wohingegen Essigsäure nur einen pK_s -Wert von 4,8 hat (schwach). Ameisensäure überträgt daher (bei gleicher Konzentration) eher Protonen auf Wasser als Essigsäure. Salzsäure ist eine noch stärkere Säure als Ameisensäure und liegt in Wasser vollständig, also zu 100 Prozent dissoziiert vor. Dies gilt auch für andere starke Säuren wie Salpetersäure (HNO_3) oder Schwefelsäure (H_2SO_4). Wenn diese Säuren aber alle in Wasser vollständig dissoziiert vorliegen, wie kann man dann deren Stärke vergleichen? Sind sie alle gleich stark, da das Dissoziationsgleichgewicht in Wasser in allen Fällen praktisch vollständig auf der rechten Seite liegt? Nein, nur eignet sich Wasser in diesem Fall nicht als Referenzsystem. Diese Säuren sind alle so stark, dass die konjugierte Säure der Base Wasser, das Oxidaniumion H_3O^+ , nicht in der Lage ist, die entsprechenden konjugierten Basen dieser Säuren zu protonieren. Die Rückreaktion findet also praktisch nicht statt. Man kann auch anders formulieren, dass Wasser als Base zu stark ist und somit zu einer vollständigen Deprotonierung der Säuren führt. Würde man eine schwächere Base als Wasser als Bezugspunkt verwenden, könnte man sehr wohl Unterschiede in den Säurestärken von Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure feststellen. Analoges gilt umgekehrt für sehr starke Basen.



Ameise
 © Wikipedia: Ameisen, Rossameise,
 Autor: Richard Bartz, München



MERKE

In Wasser gilt:

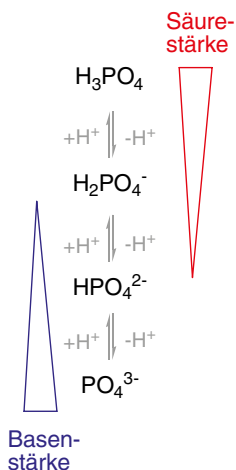
stärkste Säure:

 $\text{H}_3\text{O}^+ \text{ p}K_s = -1,7$

stärkste Base:

 $\text{OH}^- \text{ p}K_b = -1,7$

Es handelt sich hierbei um ein prinzipielles Problem, da wir keine absoluten Säuren- und Basenstärken angeben können. Und jedes relative Bezugssystem hat nun einmal seine Grenzen. Für Protonenübertragungen in Wasser bedeutet dies, dass keine Säuren verglichen werden können, die stärker sind als H_3O^+ , und keine Basen, die stärker sind als OH^- -Ionen. In beiden Fällen liegen die Säuren bzw. Basen dann bereits vollständig dissoziiert vor. Man nennt dies den **nivellierenden Effekt des Wassers**. Anders formuliert, die stärkste Säure, die in Wasser existieren kann, ist das Oxidaniumion H_3O^+ . Ebenso ist die stärkste Base, die in Wasser existieren kann, das Hydroxidion OH^- . Die relativen Säurestärken von sehr starken Säuren wie Salzsäure oder Schwefelsäure kann man somit nur bestimmen, wenn man ein anderes Bezugssystem wählt, das weniger basisch ist als Wasser, also dessen korrespondierende Säure saurer ist als H_3O^+ . Man kann zum Beispiel Essigsäure verwenden, die als extrem schwache Base von extrem starken Säuren wie Salz- oder Schwefelsäure protoniert werden kann. Die dabei entstehende protonierte Essigsäure (das sogenannte Acetacidium-Ion $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_2^+$) ist so stark sauer, dass sie auch sehr schwach basische Anionen wie Cl^- oder HSO_4^- protonieren kann.



Bei mehrprotonigen Säuren wie der Phosphorsäure kann man für jeden der Protolyseschnitte einen entsprechenden $\text{p}K_s$ - und $\text{p}K_b$ -Wert angeben (► Tabelle 6.2). Dabei nimmt die Säurestärke für jeden Protolyseschnitt kontinuierlich ab (und die Stärke der konjugierten Base nimmt kontinuierlich zu). Die **Phosphorsäure** ist eine mittelstarke Säure ($\text{p}K_s$ -Wert = 2,1), das Dihydrogenphosphat-Ion (H_2PO_4^-) ist mit einem $\text{p}K_s$ -Wert von 7,2 nur noch schwach sauer, wohingegen das Hydrogenphosphat-Ion (HPO_4^{2-} : $\text{p}K_s$ -Wert = 12,3) eigentlich kaum noch als Säure reagiert. Umgekehrt ist das Phosphation (PO_4^{3-}) eine sehr starke Base ($\text{p}K_b$ -Wert = 1,7), während das Dihydrogenphosphation nur noch eine extrem schwache Base darstellt ($\text{p}K_b$ -Wert = 11,9).

Säure/konjugierte Base Chemische Formel $\text{p}K_s/\text{p}K_b$	Bedeutung
Schwefelsäure/Hydrogensulfat $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HSO}_4^-$ -3/17	Starke Mineralsäure; eine der wichtigsten Chemikalien für die chemische Industrie
Hydrogensulfat/Sulfat $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ 1,9/12,1	Gips (CaSO_4), Bittersalz (MgSO_4) und Glaubersalz ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$) werden als Laxantien (Abführmittel) eingesetzt (Kapitel 4.9).
Kohlensäure/Hydrogencarbonat ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$)/ HCO_3^- 6,3/7,7	Wichtiges Puffersystem im Menschen (Kapitel 6.9), Natron (Backpulver) = NaHCO_3
Hydrogencarbonat/Carbonat $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ 10,3/3,7	Carbonate bilden wichtige Gesteine (Kapitel 1.9), Na_2CO_3 = Soda

Säure/konjugierte Base Chemische Formel pK_s/pK_b	Bedeutung
Oxalsäure/Hydrogenoxalat $\text{HO}_2\text{C}-\text{CO}_2/\text{HO}_2\text{C}-\text{CO}_2^-$ 1,5/12,5	Rhabarber enthält viel Oxalsäure (in Form von Salzen)
Hydrogenoxalat/Oxalat $\text{HO}_2\text{C}-\text{CO}_2^-/\text{O}_2\text{C}-\text{CO}_2^-$ 4,2/9,8	Nierensteine bestehen häufig aus Calciumoxalat (Kapitel 4.9).
Phosphorsäure/Dihydrogenphosphat $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 2,1/11,9	Als Ester (Kapitel 11.9) zum Beispiel Bestandteil von ATP (Energieüberträger), RNA und DNA, Phospholipiden; Lebens- mittelzusatzstoff (zum Beispiel in Cola)
Dihydrogenphosphat/Hydrogenphosphat $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ 7,2/6,8	Wichtige Puffersubstanzen in der Biochemie (Kapitel 6.9)
Hydrogenphosphat/Phosphat $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ 12,3/1,7	Als Hydroxylapatit Bestandteil der Knochen, als Fluorapatit Bestandteil des Zahnschmel- zes (Kapitel 4.9); Phosphate sind Bestandteil von Dünger.
Schwefelwasserstoff/Hydrogensulfid $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$ 7,0/7,0	Übel riechendes, sehr giftiges Gas, Geruch nach faulen Eiern, entsteht bei der Zer- setzung von Proteinen (Eiweiß), Atemgift (Giftigkeit vergleichbar mit Blausäure!)
Hydrogensulfid/Sulfid $\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$ 13,0/1,0	Mineralien und Erze enthalten häufig Metallsulfide, wichtige Quellen für die Darstellung von Metallen.
Weinsäure/Hydrogentartrat $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{HO}_2\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{CO}_2\text{H} \\ \quad \\ \text{HO} \quad \text{OH} \end{array} \quad / \quad \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{HO}_2\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{CO}_2^- \\ \quad \\ \text{HO} \quad \text{OH} \end{array}$ 3,0/11,0	Lebensmittelzusatzstoff, Säure und Salze kommen in vielen Früchten vor, Weinsäure bestimmt den Säuregehalt von Wein, Kaliumhydrogentartrat (Weinstein) entsteht bei der Weinbereitung.
Hydrogentartrat/Tartrat $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{HO}_2\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{CO}_2^- \\ \quad \\ \text{HO} \quad \text{OH} \end{array} \quad / \quad \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ ^-\text{O}_2\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{CO}_2^- \\ \quad \\ \text{HO} \quad \text{OH} \end{array}$ 4,3/9,7	An Ammoniumnatriumtartrat gelang Pasteur 1847 die erste Racematspaltung (Kapitel 9.10.3).

Tabelle 6.2: Wichtige mehrprotonige Säuren und Basen

Für den Zusammenhang zwischen der Stärke der Säure und Base eines korrespondierenden Säure-Base-Paares gilt:

- Je stärker eine Säure, desto schwächer ist die konjugierte Base.
- Je schwächer eine Säure, desto stärker ist die konjugierte Base.

AUS DER MEDIZINISCHEN PRAXIS

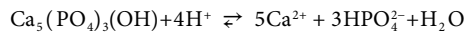
Fluorid gegen Karies



Kariesprophylaxe durch Zähneputzen

© Jörn Pollex, ddp Deutscher
Depeschendienst GmbH, Berlin

Die Wirkung von fluoridhaltiger Zahnpasta zum Schutz vor Karies (**Kariesprophylaxe**) hat mit der geringeren Basenstärke des Fluoridions F^- ($pK_b = 10,8$) im Vergleich zum Hydroxidion OH^- ($pK_b = -1,7$) zu tun. Zahnschmelz besteht größtenteils aus dem schwerlöslichen Mineral Hydroxylapatit $[Ca_5(PO_4)_3(OH)]$ (► Kapitel 4.9). Karies entsteht, wenn der Zahnschmelz von Säuren, die durch die Verstoffwechslung von Zuckern durch säurebildende und säureausscheidende Bakterien der Mundschleimhaut entstehen, aufgelöst wird. Hier haben Streptokokken und Lactobacillen eine große Bedeutung, es gibt aber deutlich mehr Spezies, die kariogene Eigenschaften haben. Durch die von den Bakterien produzierten Säuren werden sowohl Phosphat zu Hydrogenphosphat als auch Hydroxid zu Wasser protoniert, da beides relativ starke Basen sind. Das Protolysegleichgewicht liegt weitgehend rechts. Dadurch wird der schwerlösliche Hydroxylapatit nach und nach aufgelöst, da die freien Calcium- und Hydrogenphosphationen durch den Speichel aus dem Zahnschmelz ausgewaschen werden. Es entsteht Karies.



Die Veränderung des pH-Wertes als Funktion der Zeit nach der Aufnahme von Zucker wurde zum ersten Mal 1944 von Stephan und Miller diskutiert. Der typische Verlauf des pH-Werts auf der Zahnoberfläche wird daher als sogenannte **Stephan-Kurve** bezeichnet.

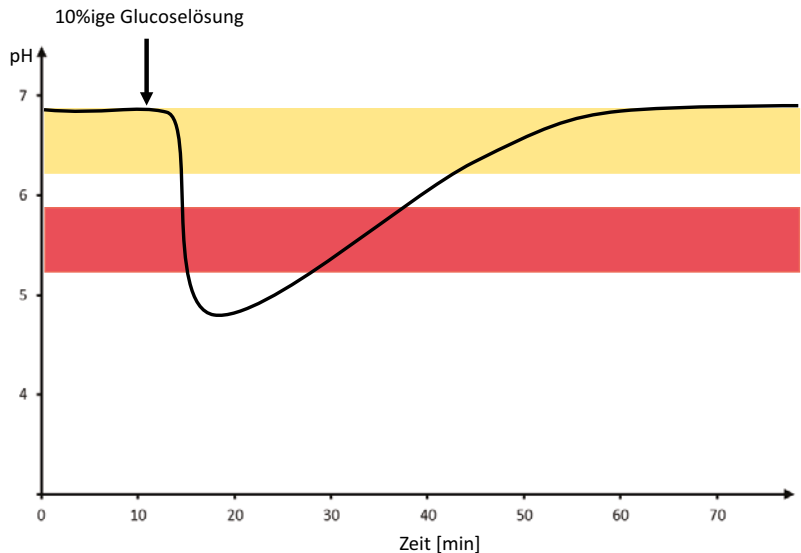
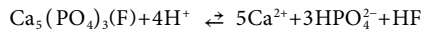


Abbildung 6.2: Stephan-Kurve: Sie gibt die typische zeitliche Veränderung des pH-Werts auf der Zahnoberfläche nach einer Spülung mit einer 10%igen Glucoselösung wieder.

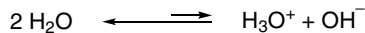
Nach Aufnahme des Zuckers – in dem von Stephan und Miller durchgeführten Experiment mussten die Probanden für 2 Minuten mit einer 10%igen Glucoselösung spülen – fällt der pH-Wert bereits nach 5 bis 10 Minuten auf einen Wert von unter 5 ab, da Bakterien mit kariogenen Eigenschaften die Zucker zu organischen Säuren wie Acetaten, Lactat und Formiat verstoffwechseln. Nach diesem starken Abfall steigt der pH-Wert langsam wieder an und erreicht nach 50 bis 60 Minuten erst wieder den Ausgangswert von knapp unter 7. In ► Abbildung 6.2 sind die kritischen pH-Werte für Zahnschmelz (pH = 5–5,5) und Dentin (pH = 6–6,9) eingezeichnet. Unterhalb dieser pH-Werte kommt es zur Auswaschung der Calcium- und Hydrogenphosphationen.

Fluorid (aus Zahnpasta, fluoridhaltigem Salz oder fluoriertem Trinkwasser) wandelt Hydroxylapatit in Fluorapatit um $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F})]$. Das stark basische OH^- wird also gegen das weniger basische F^- ausgetauscht. Die Struktur beider Mineralien ist praktisch gleich, sodass sich die Stabilität und die mechanischen Eigenschaften des Zahnschmelzes nicht ändern. Da das Fluoridion weniger basisch und damit schwerer zu protonieren ist als das Hydroxidion, ist Fluorapatit gegenüber Säuren jedoch deutlich stabiler. Dadurch liegt das Protolysegleichgewicht auf der linken Seite, der Zahnschmelz bleibt stabil.



6.4 Autoprotolyse von Wasser, pH-Wert

Wir haben oben bereits gesehen, dass Wasser sowohl als Säure als auch als Base reagieren kann. Kann es dann auch mit sich selbst reagieren? Tatsächlich findet in Wasser in geringem, aber messbarem Umfang eine Protonenübertragung von einem Molekül Wasser als Säure auf ein zweites Molekül Wasser als Base statt, wobei H_3O^+ - und OH^- -Ionen entstehen.



Da Wasser sowohl eine schwache Säure als auch eine schwache Base ist, liegt das Gleichgewicht für diese **Autoprotolyse** (oder Autodissoziation) nahezu vollständig auf der linken Seite. Wendet man auf diese Eigendissoziation das Massenwirkungsgesetz an und berücksichtigt, dass die Konzentration von Wasser wiederum als konstant angesehen werden kann, so findet man, dass das Produkt aus den Konzentrationen von H_3O^+ - und OH^- -Ionen in Wasser eine Konstante ist. Diese bezeichnet man als **Ionenprodukt des Wassers** K_w . Bei 22 °C (Gleichgewichtskonstanten sind temperaturabhängig, ► Kapitel 5.9) beträgt der Zahlenwert für das Ionenprodukt genau $10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$.

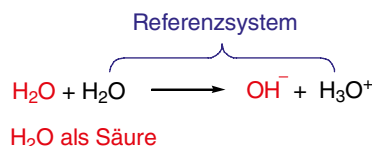
$$K_w = K \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2 = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$$

In reinem Wasser liegen natürlich exakt genauso viele H_3O^+ - wie OH^- -Ionen vor ($[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$), da sie in gleichem Maße bei der Eigendissoziation gebildet werden (Elektroneutralität). Für jedes Proton, das ein Wassermolekül unter Bildung von H_3O^+ auf ein anderes H_2O -Molekül überträgt, entsteht auch ein OH^- -Ion. In reinem Wasser haben wir also gerade einmal 10^{-7} mol/L H_3O^+ -Ionen vorliegen (und genauso viele OH^- -Ionen). Eine fast verschwindend kleine Menge, die aber, wie wir noch sehen werden, für viele Vorgänge im Körper enorm wichtig ist.

In reinem Wasser gilt also:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_W} = 10^{-7} \text{ mol/L}$$

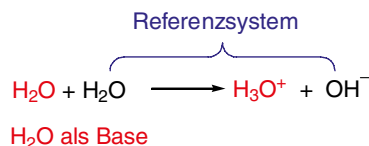
Nicht zu verwechseln ist der K_W -Wert mit der Säurestärke K_s von Wasser. Der K_s -Wert von Wasser ergibt sich entsprechend der angegebenen Definition der Säurekonstante (► Kapitel 6.3) zu:



$$K_s = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = \frac{K_W}{[\text{H}_2\text{O}]} = \frac{10^{-14}}{55,5} \text{ mol/L} = 10^{-15,7} \text{ mol/L}$$

$$\Rightarrow \text{p}K_s = 15,7$$

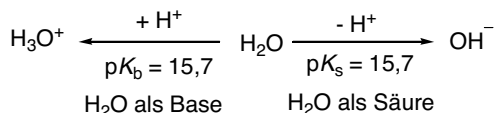
Entsprechend gilt für den K_b -Wert von Wasser:



$$K_b = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = \frac{K_W}{[\text{H}_2\text{O}]} = \frac{10^{-14}}{55,5} \text{ mol/L} = 10^{-15,7} \text{ mol/L}$$

$$\Rightarrow \text{p}K_b = 15,7$$

Vorsicht, es handelt sich um den K_s - und K_b -Wert von zwei verschiedenen konjugierten Säure-Base-Paaren, nämlich um den K_s -Wert für das Säure-Base-Paar $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ und um den K_b -Wert für das Säure-Base-Paar $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$.



Was passiert mit der Autoprotolyse des Wassers, wenn eine weitere Säure oder Base zur Lösung hinzugegeben wird? Die Säure wird Protonen auf Wassermoleküle unter Bildung von H_3O^+ -Ionen übertragen. Deren Konzentration steigt dadurch in der Lösung an. Das Ionenprodukt ist aber eine universelle thermodynamische Konstante, für die es unerheblich ist, woher die Ionen stammen. Daher muss, wenn sich $[\text{H}_3\text{O}^+]$ erhöht, gleichzeitig die Konzentration der OH^- -Ionen in der wässrigen Lösung abnehmen, bis das Produkt der beiden Konzentrationen gerade wieder genau $[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ beträgt. Die Zugabe der H_3O^+ -Ionen stellt eine äußere Störung des Autoprotolysegleichgewichtes dar, dem das System gemäß dem Prinzip von Le Châtelier (► Kapitel 5.9) so ausweicht, dass der Störung entgegengearbeitet wird. Also verschiebt sich das Autoprotolysegleichgewicht so, dass H_3O^+ -Ionen durch Reaktion mit OH^- -Ionen unter Wasserbildung verbraucht werden. Dabei reagieren so lange OH^- -Ionen mit H_3O^+ -Ionen zu Wasser, bis das Ionenprodukt wieder eingestellt ist. Analog führt die Zugabe einer Base zu Wasser zu einer Erhöhung der Konzentration an OH^- -Ionen und damit entsprechend gleichzeitig zu einem Absinken der H_3O^+ -Ionenkonzentration. Ein völlig analoges Verhalten haben wir bei den Fällungsgleichgewichten im Zusammenhang mit einem gleichionigen Zusatz kennengelernt (► Kapitel 4.9). Für das Löslichkeitsprodukt eines schwerlöslichen Salzes ist es ebenfalls egal, woher die Ionen stammen. Gibt man zu einem eingestellten Lösungsgleichgewicht von außen eines der Ionen aus einer anderen Quelle hinzu, fällt so lange schwerlösliches Salz aus, bis das Produkt der Konzentrationen wieder dem Löslichkeitsprodukt entspricht. Bei der Verschiebung des Autoprotolysegleichgewichtes fällt allerdings nichts aus, sondern H_3O^+ - und OH^- -Ionen reagieren miteinander zu undissoziiertem Wasser und verschwinden dadurch aus der Lösung.

Für alle wässrigen Lösungen gilt also: Kennt man entweder die Konzentration der H_3O^+ - oder der OH^- -Ionen, so kann man die Konzentration des anderen Ions über das Ionenprodukt des Wassers berechnen. Für die Beschreibung des sauren oder basischen Charakters einer Lösung reicht daher eine der beiden Konzentrationen aus (► Abbildung 6.3). Üblicherweise verwendet man die Konzentration der H_3O^+ -Ionen. Säuren geben Protonen ab, erzeugen also in Wasser H_3O^+ -Ionen. Saure Lösungen weisen daher eine erhöhte H_3O^+ -Ionenkonzentration *relativ zu reinem Wasser* auf. Bei Basen ist es genau umgekehrt. Basen nehmen vom Wasser Protonen auf und erzeugen dadurch OH^- -Ionen. Basische Lösungen weisen daher eine erhöhte OH^- -Ionenkonzentration *relativ zu reinem Wasser* auf. Gleichzeitig muss dann die Konzentration der H_3O^+ -Ionen kleiner als in reinem Wasser sein. Da es sehr unhandlich ist, mit so kleinen Zahlen wie den tatsächlichen Konzentrationen zu hantieren, verwendet man wieder den negativen dekadischen Logarithmus der H_3O^+ -Ionenkonzentration, den sogenannten **pH-Wert** ($\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+]$; lateinisch = *potentia hydrogenii*). Reines Wasser weist also einen pH-Wert von 7,0 auf, saure Lösungen einen pH-Wert $< 7,0$ und basische Lösungen einen pH-Wert $> 7,0$.


MERKE

pH-Wert einer Lösung:
 sauer:
 $\text{pH} < 7$ $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$
 neutral:
 $\text{pH} = 7$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$
 basisch:
 $\text{pH} > 7$ $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-]$

MERKE

Physiologischer
 pH-Wert: $7,40 \pm 0,05$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+]$$



	$[\text{H}^+] \text{ (M)}$	pH	pOH	$[\text{OH}^-] \text{ (M)}$
	$1 \text{ (} 1 \cdot 10^0 \text{)}$	0,0	14,0	$1 \cdot 10^{-14}$
Magensäure -----	$1 \cdot 10^{-1}$	1,0	13,0	$1 \cdot 10^{-13}$
Zitronensaft -----	$1 \cdot 10^{-2}$	2,0	12,0	$1 \cdot 10^{-12}$
Cola, Essig -----	$1 \cdot 10^{-3}$	3,0	11,0	$1 \cdot 10^{-11}$
Wein -----	$1 \cdot 10^{-4}$	4,0	10,0	$1 \cdot 10^{-10}$
Tomaten -----	$1 \cdot 10^{-5}$	5,0	9,0	$1 \cdot 10^{-9}$
Bananen -----	$1 \cdot 10^{-6}$	6,0	8,0	$1 \cdot 10^{-8}$
schwarzer Kaffee -----	$1 \cdot 10^{-7}$	7,0	7,0	$1 \cdot 10^{-7}$
Regen -----	$1 \cdot 10^{-8}$	8,0	6,0	$1 \cdot 10^{-6}$
Speichel -----	$1 \cdot 10^{-9}$	9,0	5,0	$1 \cdot 10^{-5}$
Milch -----	$1 \cdot 10^{-10}$	10,0	4,0	$1 \cdot 10^{-4}$
menschliches Blut, Tränen -----	$1 \cdot 10^{-11}$	11,0	3,0	$1 \cdot 10^{-3}$
Eiweiß, Meerwasser -----	$1 \cdot 10^{-12}$	12,0	2,0	$1 \cdot 10^{-2}$
Backpulver (Soda) -----	$1 \cdot 10^{-13}$	13,0	1,0	$1 \cdot 10^{-1}$
Borax -----	$1 \cdot 10^{-14}$	14,0	0,0	$1 \text{ (} 1 \cdot 10^0 \text{)}$
Magnesiummilch -----				
Kalkwasser -----				
Haushaltsammoniak -----				
Haushaltsbleiche -----				
0,1 M NaOH -----				

Abbildung 6.3: pH-Werte von Lösungen gebräuchlicher Stoffe (bei 25 °C). Man kann sowohl die H_3O^+ - als auch die OH^- -Ionenkonzentration zur Charakterisierung der sauren und basischen Eigenschaften von Lösungen verwenden. Üblich ist die Verwendung des pH-Wertes, also von $[\text{H}_3\text{O}^+]$.
 Aus: Brown, T. L., LeMay, H. E. & Bursten, E. B. (2007)

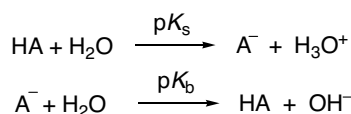
Man könnte analog natürlich auch den **pOH-Wert** zur Beschreibung von Säuren und Basen verwenden: $\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]$ (mit pOH: sauer > 7; neutral = 7, basisch < 7).

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]$$

Der Zusammenhang zwischen pH- und pOH-Wert ergibt sich aus dem Ionenprodukt des Wassers.

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] &= K_{\text{W}} = 10^{-14} \\ \Rightarrow -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] + (-\lg[\text{OH}^-]) &= \text{p}K_{\text{W}} = 14 \\ \Rightarrow \text{pH} + \text{pOH} &= 14 \end{aligned}$$

Über das Ionenprodukt des Wassers können wir nun auch die Stärke von korrespondierenden Säure-Base-Paaren miteinander in Beziehung bringen. Betrachten wir ein allgemeines Säure-Base-Paar HA/A^- .

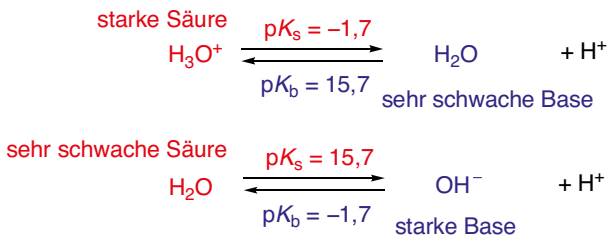


$$K_s = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad \text{und} \quad K_b = \frac{[\text{HA}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]}$$

$$\Rightarrow K_s \cdot K_b = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \cdot \frac{[\text{HA}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_w = 10^{-14}$$

$$\Rightarrow \text{p}K_s + \text{p}K_b = 14$$

Diese Beziehung ist die quantitative Basis für die oben bereits erwähnte qualitative Beobachtung, dass die konjugierte Base einer starken Säure schwach, die einer schwachen Säure hingegen stark ist. So weist Ameisensäure als mittelstarke Säure einen $\text{p}K_s$ -Wert von 3,8 auf, das Formiat als konjugierte Base also einen $\text{p}K_b$ -Wert von $14 - 3,8 = 10,2$ (was einer schwachen Base entspricht). Wichtig ist, dass man bei Ampholyten aufpasst und deren unterschiedliche Säure-Base-Paare auseinander hält. Wasser ist zum Beispiel sowohl eine schwache Säure als auch eine schwache Base. Ist dies kein Widerspruch zu unserer Aussage, dass eine schwache Säure zu einer starken Base gehört (und umgekehrt)? Nein, denn es handelt sich wieder um zwei verschiedene Säure-Base-Paare, an denen Wasser beteiligt ist. Als korrespondierende Säure zur starken Base OH^- ist Wasser eine schwache Säure. Als korrespondierende Base zur starken Säure H_3O^+ ist Wasser eine schwache Base.

**MERKE**

Wasser als Ampholyt:

 $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O} : \text{p}K_s = -1,7$ $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^- : \text{p}K_s = 15,7$ **AUS DER MEDIZINISCHEN PRAXIS****Der physiologische pH-Wert**

Ein ausgeglichener Säure-Base-Haushalt ist lebenswichtig für den Organismus. In der Medizin liefert die Erfassung des **Säure-Base-Status** (= pH-Wert) des Blutes bei der Blutgasanalyse und des Harns wichtige Informationen für die Diagnose von Fehlfunktionen und Krankheiten. Im Plasma des arteriellen Blutes liegt der physiologische pH-Wert bei $7,40 \pm 0,05$ also leicht im basischen Bereich. Im Magen liegt hingegen ein pH-Wert von etwa 1–2 vor, der nötig ist, um die Nahrung chemisch in ihre Bestandteile zu zersetzen, die dann vom Körper weiterverwertet werden können. In entzündetem Gewebe ist der pH-Wert ebenfalls erniedrigt und beträgt etwa 4,5–6,5. Auch Krebszellen weisen häufig einen leicht erniedrigten pH-Wert von etwa 5,5–6,5 auf, was auf einer verstärkten Stoffwechselaktivität beruht, verursacht durch schnelleres Zellwachstum und der damit verbundenen vermehrten Bildung von Säuren. Diese Unterschiede im pH-Wert von gesunden Zellen und Krebszellen versucht man sich heutzutage gezielt bei der Chemotherapie zunutze zu machen. So werden Medikamente entwickelt, die nur in saurer Lösung (im Krebsgewebe) wirken, aber nicht in schwach basischer Lösung (= gesundes Gewebe).



Gerät zur Blutgasanalyse

© Siemens-Pressbild, Siemens AG, München

Säure-Base-Eigenschaften von Arzneistoffen

Resorption von sauren und basischen Arzneistoffen

Die Säure- und Base-Eigenschaften eines Arzneistoffes bestimmen unter anderem auch das Ausmaß der Resorption (Aufnahme aus dem Magen-Darm-Trakt in den Blutkreislauf), seine Verteilung im Organismus und seine Ausscheidung (Elimination). Damit Arzneistoffe nach oraler Gabe resorbiert werden können, müssen sie in der Regel in der Lage sein, die unpolaren Zellmembranen durch passive Diffusion zu passieren (► Kapitel 4.10). Dazu ist nur die undissoziierte und damit ungeladene Form des Arzneistoffes in der Lage; die polare, geladene Form hingegen nicht (► Abbildung 6.4). Der **Dünndarm** ist der wichtigste Ort der **Resorption** für Arzneistoffe. Der pH-Wert reicht hier von leicht sauer (pH 6,5) im oberen Teil (Duodenum, Zwölffingerdarm) bis zu schwach alkalisch (pH 8) in tieferen Dünndarmabschnitten. Schwach saure Arzneistoffe werden daher eher in den oberen Dünndarmbereichen, schwach basische in den unteren Dünndarmbereichen resorbiert. So wird sichergestellt, dass sowohl schwach saure als auch schwach basische Stoffe vom Körper resorbiert werden können. Entscheidend ist ebenfalls, dass die Dünndarmoberfläche, die für die Resorption zur Verfügung steht, sehr groß ist (200 m²). Auch geringe Mengen eines ungeladenen Arzneistoffes werden daher wegen der großen Kontaktfläche gut resorbiert und damit dem Protolysegleichgewicht entzogen. Dies führt zur „Nachbildung“ der Neutralform durch Verschiebung des reversiblen Dissoziationsgleichgewichtes (Prinzip von Le Châtelier; ► Kapitel 5.9). So wird nach und nach ein Großteil der Arzneistoffe über die Neutralform resorbiert.

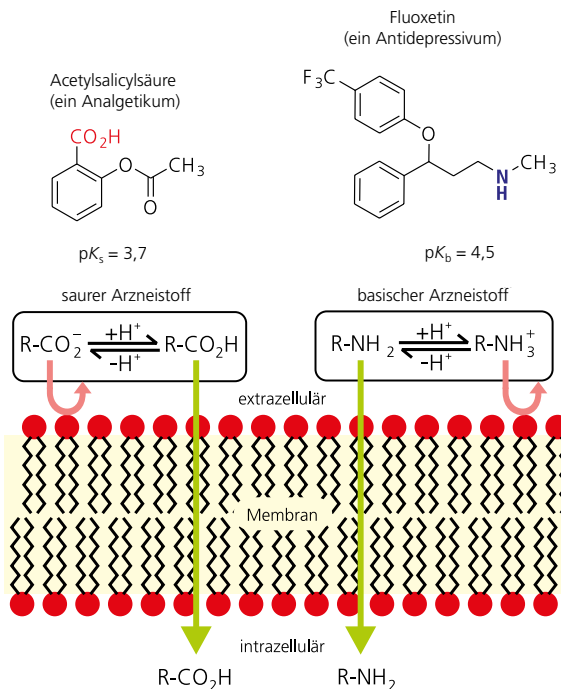


Abbildung 6.4: Resorption von Arzneistoffen. Nur die neutrale Form eines Arzneistoffes kann die Zellmembran passieren. Die geladenen Formen sind zu polar und können die unpolare Zellmembran nicht durch Diffusion durchwandern.

Copyright

Daten, Texte, Design und Grafiken dieses eBooks, sowie die eventuell angebotenen eBook-Zusatzdaten sind urheberrechtlich geschützt. Dieses eBook stellen wir lediglich als **persönliche Einzelplatz-Lizenz** zur Verfügung!

Jede andere Verwendung dieses eBooks oder zugehöriger Materialien und Informationen, einschließlich

- der Reproduktion,
- der Weitergabe,
- des Weitervertriebs,
- der Platzierung im Internet, in Intranets, in Extranets,
- der Veränderung,
- des Weiterverkaufs und
- der Veröffentlichung

bedarf der **schriftlichen Genehmigung** des Verlags. Insbesondere ist die Entfernung oder Änderung des vom Verlag vergebenen Passwort- und DRM-Schutzes ausdrücklich untersagt!

Bei Fragen zu diesem Thema wenden Sie sich bitte an: **info@pearson.de**

Zusatzdaten

Möglicherweise liegt dem gedruckten Buch eine CD-ROM mit Zusatzdaten oder ein Zugangscode zu einer eLearning Plattform bei. Die Zurverfügungstellung dieser Daten auf unseren Websites ist eine freiwillige Leistung des Verlags. **Der Rechtsweg ist ausgeschlossen.** Zugangscodes können Sie darüberhinaus auf unserer Website käuflich erwerben.

Hinweis

Dieses und viele weitere eBooks können Sie rund um die Uhr und legal auf unserer Website herunterladen:

<https://www.pearson-studium.de>