



Puffersysteme

Barbara Oßwald, WS 10/11; Charly Kodisch, WS 20/21

Gliederung

| | | |
|-------|---|---|
| 1 | Wichtige chemische Eigenschaften | 3 |
| 2 | Charakterisierung von Puffersystemen..... | 3 |
| 2.1 | Eigenschaften und Funktionsweise | 3 |
| 2.2 | Pufferkapazität | 4 |
| 2.2.1 | Experiment: Ausschöpfen der Pufferkapazität | 4 |
| 2.2.2 | Henderson-Hasselbalch-Gleichung | 4 |
| 3 | Säure-Base-Titrationen | 5 |
| 4 | Das Blutpuffersystem | 6 |

Einstieg 1: In den Medien wird immer öfters darüber berichtet, dass es „saure“ und „basische“ Lebensmittel gebe. Um den Säure-Base-Haushalt im Gleichgewicht zu halten soll man darauf achten, welche Lebensmittel man zu sich nimmt.

Einstieg 2: Zugabe von Säure und Base zu Lösungen von Wasser und Indikator als auch Pufferlösung und Indikator. Während sich die Farbe des Indikators in der wässrigen Lösung wie erwartet ändert, bleibt der Farbumschlag und damit eine Änderung des pH-Werts bei der Pufferlösung aus (s. Versuch 2).

Vorab: Auch wenn man Getränke zu sich nimmt, die im sauren oder basischen Milieu liegen, darf man Säuren oder Basen auf keinen Fall trinken. Der Grund dafür ist: Die Molarität einer Säure oder Base ist viel größer als bei Getränken, auch wenn der pH-Wert gleich ist.

Versuch 1: pH-Wert-Messung im Mund nach Konsum verschiedener Getränke

Material:

- Pinzette
- Nichtblutendes pH-Papier
- 2 Bechergläser

Chemikalien:

- Cola-Mix
- Zitronen-Saft

Durchführung 1:

Die Flüssigkeiten werden in je ein Becherglas gefüllt. In jede Flüssigkeit wird je ein Stück pH-Papier getaucht. Ein Stück pH-Papier wird mit der Pinzette auf die Zunge gelegt.

Beobachtung 1:

Der pH-Wert des Cola-Mix liegt bei etwa pH=3, der von Zitronensaft bei pH=2. Der pH-Wert von Speichel liegt in etwa bei pH=7.

Durchführung 2:

Der Cola-Mix wird getrunken. Anschließend wird mit einem Stück pH-Papier der pH-Wert auf der Zunge gemessen. Der Mund wird mit Wasser gespült. Der Vorgang wird mit der anderen Flüssigkeit wiederholt.

Beobachtung 2:

Das pH-Papier zeigt bei beiden Flüssigkeiten einen pH-Wert von 7.

Deutung:

Trotz der Zugabe von sauren Flüssigkeiten bleibt der pH-Wert auf der Zunge konstant.

Versuch 2: Zugabe von Säure und Base zu Wasser und einer Pufferlösung

Material:

- 4 Bechergläser (200 ml)
- Pasteur-Pipette, Hütchen

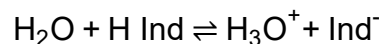
Chemikalien:

- **VE-Wasser**
- **Universal-Indikator** (flüssig)
- **Phosphatpuffer-Lösung**
- **Salzsäure**
CAS-Nr.: 7647-01-0
c = 0,1 mol/L
- **Natronlauge**
CAS-Nr.: 1310-73-2
c = 0,1 mol/L

Durchführung: In jeweils zwei der Bechergläser werden reines Wasser und Phosphatpufferlösung in gleichen Mengen gegeben. Die beiden Lösungen werden zudem mit wenigen Tropfen des Universalindikators versetzt. Jeder der vier Lösungsansätze wird anschließend mit je 1 ml Salzsäure sowie Natronlauge versetzt und kurz umgeschwenkt.

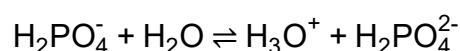
Beobachtung: Nach Zugabe von Säure und Base lässt sich im Falle der beiden Wasserlösungen ein Farbumschlag von gelb nach blau bzw. gelb nach rot/orange beobachten. Im Falle der Pufferlösungen bleibt ein solcher Farbumschlag aus, die Lösung scheint unverändert.

Deutung: Im Falle der beiden Wasserlösungen wechselt der Universalindikator seine Farbe, was auf eine Änderung des pH-Wertes in den Lösungen hindeutet. In wässriger Lösung existiert das pH-abhängige Gleichgewicht



Bei Zugabe von Säure und damit Erhöhung der Oxoniumionen-Konzentration wechselt die Indikatorfarbe nach rot/orange, bei Zugabe von Base und damit Erhöhung der Hydroxidionen-Konzentration wechselt die Indikatorfarbe nach blau.

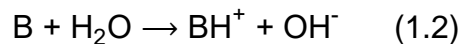
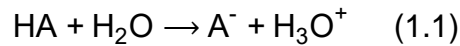
Im Falle der Phosphatpufferlösung stellt sich folgende Gleichgewichtsreaktion im System ein:



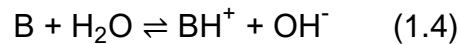
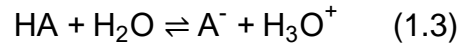
Bei Zugabe von Säure und damit Erhöhung der Oxoniumionen-Konzentration verschiebt sich das Gleichgewicht der Protolysereaktion auf die Eduktseite, bei Zugabe von Base und Erhöhung der Hydroxidionen-Konzentration verschiebt sich das Gleichgewicht auf die Produktseite (Prinzip von Le Chatelier). In beiden Fällen werden die zugegebenen Ionen verbraucht, wodurch sich der pH-Wert der Lösung nur geringfügig ändert, die Farbe des Indikators bleibt konstant.

1 Wichtige chemische Eigenschaften

Starke Säuren/Basen dissoziieren in Wasser vollständig.



Schwache Säuren/Basen dissoziieren in Wasser nicht vollständig.



Jede schwache Säure besitzt eine **konjugierte**, starke Base.

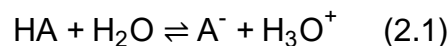
Jede schwache Base besitzt eine **konjugierte**, starke Säure.

2 Charakterisierung von Puffersystemen

2.1 Eigenschaften und Funktionsweise

Ein Puffersystem besteht aus einer **schwachen Säure (Base)** und einem **Salz dieser schwachen Säure (Base)**. Der Acetatpuffer enthält beispielsweise CH_3COOH und CH_3COONa , der Ammoniakpuffer hingegen NH_3 und NH_4Cl .

Die Funktionsweise eines Puffersystems lässt sich ausgehend von der Protolyse-Reaktion einer beliebigen schwachen Säure HA erklären:



Anwenden des Massenwirkungsgesetzes auf Gleichung (2.1) ergibt:

$$K_S = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} \quad (2.2)$$

Versetzt man eine Pufferlösung mit Oxoniumionen, so erhöht sich die Konzentration eines der Produkte aus Gleichung (2.1). Damit die Gleichgewichtskonstante K_S in Gleichung (2.2) erhalten bleibt, müssen die Oxoniumionen mit den A^- -Ionen zu HA reagieren. Das Gleichgewicht verschiebt sich nach dem Prinzip von Le Chatelier auf die Eduktseite der Protolyse-Reaktion. Die durch Zugabe von Säure zugeführten H_3O^+ -Ionen werden durch die A^- -Ionen gepuffert.

Führt man einem Puffersystem stattdessen Hydroxidionen zu, so erhöht sich die Konzentration eines der Edukte (Autoprotolyse des Wassers) aus Gleichung (2.1). Analog dem Vorgehen in obigem Fall verschiebt sich das Gleichgewicht auf die Produktseite der Reaktion. Die durch Zugabe von Base zugeführten OH^- -Ionen werden durch die Säure HA gepuffert.

Durch die Gleichgewichtsverschiebung werden die zugeführten $\text{H}_3\text{O}^+/\text{OH}^-$ -Ionen verbraucht. Dadurch verändert sich der pH-Wert einer Pufferlösung nur geringfügig.

Zur Herstellung einer Pufferlösung werden gleichkonzentrierte Lösungen der schwachen Säure (Base) und des entsprechenden Salzes miteinander gemischt. Damit Puffersysteme wirksam sind, sollte das Verhältnis $c(\text{HA})/c(\text{A}^-)$ bzw. $c(\text{B})/c(\text{BH}^+)$ im Bereich zwischen 1:10 und 10:1 sein. Somit wird ein Puffersystem hergestellt, dessen pH-Wert maximal um eine pH-Einheit abweicht. Für die beste Pufferwirkung jedoch sollten die beiden Komponenten des Systems im Verhältnis 1:1 miteinander gemischt werden (**äquimolares Puffersystem**).

2.2 Pufferkapazität

Ähnlich wie die Festplatte eines Computers nur eine begrenzte Menge an Daten speichern kann, so kann ein beliebiges Puffersystem nur eine begrenzte Zugabe von Säure bzw. Base abpuffern. Dies soll im folgenden Experiment sichtbar gemacht werden

2.2.1 Experiment: Ausschöpfen der Pufferkapazität

Versuch 3: Ausschöpfen der Pufferkapazität eines Acetatpuffers

Material:

- 2 Bechergläser (200 ml)
- 2 Mess-Pipetten 10 ml

Chemikalien:

- **Essigsäure**
CAS-Nr.: 64-19-7
c = 0,1 mol/L
- **Salzsäure**
- **Universal-Indikator** (flüssig)
- **Natronlauge**
- **Natriumacetat-Lösung**
CAS-Nr.: 127-09-3
c = 0,1 mol/L

Durchführung: In beide Bechergläser werden jeweils 50 ml Essigsäure sowie 50 ml Natriumacetat-Lösung gegeben (= Herstellung eines äquimolaren Acetatpuffers). Im Anschluss werden beide Pufferlösungen mit wenigen Tropfen des Universalindikators versetzt. Anschließend wird ein Becherglas mit Salzsäure im Überschuss und das andere Becherglas mit Natronlauge im Überschuss versetzt.

Beobachtung: Die Farbe der Pufferlösung bleibt nicht konstant, sondern wird deutlich rot bzw. blau. Ein Farbumschlag des Indikators ist anders als in Versuch 2 deutlich erkennbar.

Deutung: Die Pufferkapazität des Acetatpuffersystems ist in beiden Fällen erschöpft. Die zugegebene Menge an Säure bzw. Base kann nicht mehr wie in Abschnitt 2.1 beschrieben gepuffert werden, da nicht genügend Acetat-Anionen bzw. Essigsäure zur Verfügung stehen.

Die Pufferkapazität gibt folglich die quantitative Leistungsfähigkeit eines jeden Puffersystems an, d.h. welche Menge an Oxoniumionen bzw. Hydroxidionen dem System zugeführt werden können, sodass sich der pH-Wert um maximal eine pH-Einheit ändert. Diese Pufferkapazität ist dabei von System zu System unterschiedlich und abhängig von den Konzentrationen der verwendeten Chemikalien. Je höher die Konzentration, desto größer auch die Pufferkapazität. Per Definition ist die Konzentration am größten, wenn die Konzentrationen der Säure und Base identisch sind. Die Pufferkapazität ist erschöpft, wenn das Verhältnis von $c(A^-)/c(HA)$ 10:1 überschreitet bzw. 1:10 unterschreitet. Dann ändert sich der pH-Wert drastisch.

2.2.2 Henderson-Hasselbalch-Gleichung

Die Pufferkapazität eines jeden möglichen Puffersystems experimentell zu bestimmen ist aufwändig. Stattdessen lässt sich die Kapazität auch rechnerisch ermitteln. Ausgangspunkt für die Herleitung ist Gleichung (2.2) zur Berechnung der Säurekonstanten. Umstellen dieser Gleichung nach der Oxoniumionen-Konzentration ergibt folgenden Zusammenhang:

$$c(H_3O^+) = K_s \cdot \frac{c(HA)}{c(A^-)} \quad (2.3)$$

Erweitert man Gleichung (2.3) mit dem negativen dekadischen Logarithmus so ergibt sich folgende Gleichung:

$$-\log c(\text{H}_3\text{O}^+) = -\log K_s - \log \frac{c(\text{HA})}{c(\text{A}^-)} \quad (2.4)$$

Mithilfe der Definitionen des pH-Wertes (negativer dekadischer Logarithmus der Oxoniumionen-Konzentration) und des pK_s -Wertes ergibt sich schließlich die **Henderson-Hasselbalch-Gleichung**:

$$\text{pH} = pK_s - \log \frac{c(\text{HA})}{c(\text{A}^-)} = pK_s + \log \frac{c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} \quad (2.5)$$

Ist die Konzentration der vorgelegten Säure identisch der Konzentration der vorgelegten Base, so vereinfacht sich der hintere Summand zum Logarithmus von 1, der definitionsgemäß den Wert 0 annimmt. Die größte Pufferkapazität haben also äquimolare Mischungen, ihr Pufferbereich liegt bei $\text{pH} = pK_s$.

3 Säure-Base-Titrationsen

Anwendungen der Funktionsweise eines Puffers und insbesondere der Henderson-Hasselbalch-Gleichung finden sich bei Säure-Base-Titrationsen. Die Titration ist ein maßanalytisches Verfahren zur Ermittlung der Stoffmengenkonzentration einer unbekanntes Säure- oder Basenlösung. Dafür wird die Probe mit einer entsprechenden Maßlösung bekannter Konzentration titriert. In Abb. 1 ist eine Titrationskurve von Essigsäure bei der Titration mit Natronlauge skizziert.

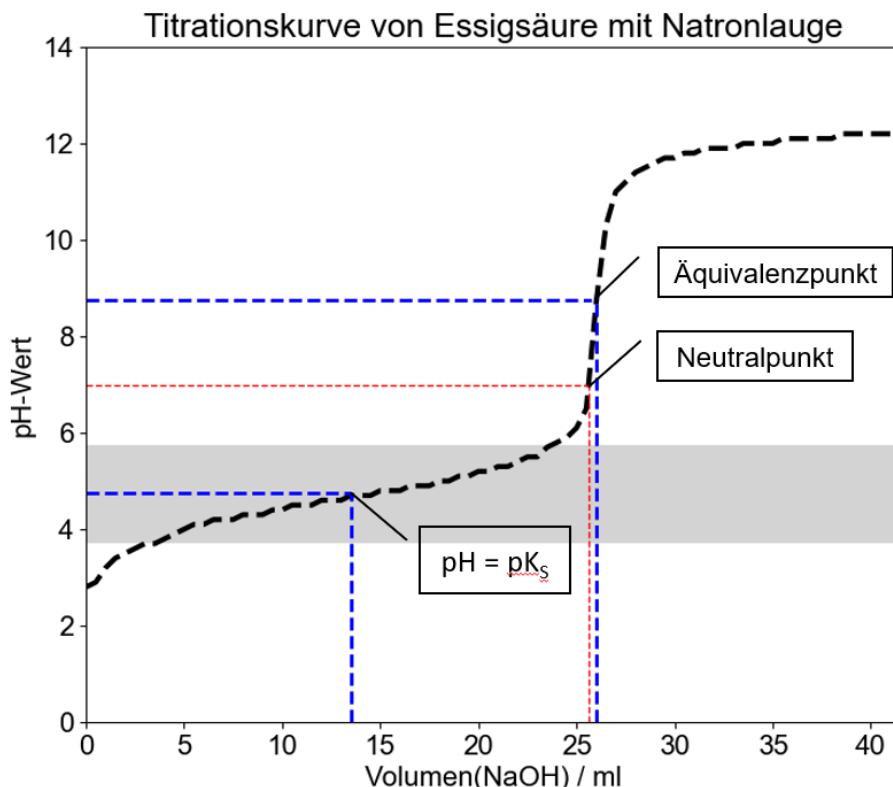
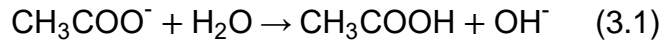


Abb. 1: Titrationskurve von Essigsäure bei der Titration mit Natronlauge. Bei einem zugetropften Volumen von etwa 26 ml befindet sich der Äquivalenzpunkt der Titration, bei einem zugetropften Volumen von etwa 13 ml der Halbäquivalenzpunkt. An diesem Punkt liegt die größte Pufferkapazität vor. Der grau hinterlegte Bereich zeigt den gesamten Pufferbereich.

Typisches Merkmal von Titrationskurven bei der Titration einer schwachen Säure mit einer starken Base, wie sie in dem Beispiel durchgeführt wurde, ist die Lage des Äquivalenzpunktes. Dieser fällt anders als bei der Titration starker Säuren mit starken Basen nicht mit der Lage des Neutralpunktes bei $\text{pH} = 7$ zusammen. Stattdessen liegt der Äquivalenzpunkt im basischen Milieu. Der Grund hierfür ist, dass ein Übergewicht an

Hydroxidionen vorliegt. Dieses Übergewicht lässt sich mithilfe der folgenden Gleichung erklären, die am Äquivalenzpunkt abläuft:



Die starke konjugierte Base der Essigsäure reagiert nach Gleichung (3.1) zurück zur Säure und Hydroxidionen. Mit steigender Hydroxidionenkonzentration in der Lösung steigt per Definition der pH-Wert.

Der grau hinterlegte Bereich, der sogenannte Pufferbereich, stellt den Zusammenhang zu den vorangegangenen Überlegungen her. Betrachtet man den Kurvenverlauf in diesem Bereich, fällt auf, dass die Steigung des Graphen abflacht. Das steht in Einklang mit der Theorie: Niedrigere Steigung bedeutet auch ein geringerer Anstieg des pH-Wertes in diesem Bereich. Ausgehend vom Punkt mit der höchsten Pufferkapazität ($\text{pH} = \text{pK}_s$) erstreckt sich der Pufferbereich um etwa ± 1 pH-Einheiten um den pK_s – Wert der schwachen Säure herum. Weiter rechts bzw. links von diesen Grenzen steigt der Graph und damit der pH-Wert wieder stärker an.

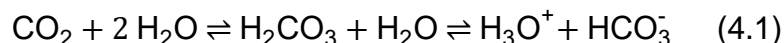
4 Das Blutpuffersystem

Die Wichtigkeit von Puffersystemen für die Chemie ist klar: für manche Reaktionen (z.B. pH-Abhängigkeit bei Redoxreaktionen) wird ein ganz bestimmter pH-Wert Bereich benötigt, der sich während der Reaktion nicht ändern darf. An dieser Stelle wird dem System eine Pufferlösung beigegeben.

Doch nicht nur für die Chemie haben Puffer entscheidende Verwendung. Das wichtigste Puffersystem überhaupt befindet sich in uns allen: das **Blutpuffersystem**. Dabei wirken verschiedene Puffersysteme zusammen:

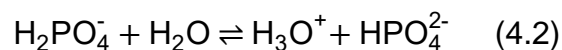
1. Bicarbonat-Puffer (auch Hydrogencarbonat-Puffer):

Die Pufferkapazität des Bicarbonat-Puffers hängt zum einen vom Gleichgewicht zwischen dem im Blut gelöstem Kohlenstoffdioxid und der entstehenden Kohlensäure ab. Zum anderen zwischen dem Gleichgewicht der Kohlensäure und dem Hydrogencarbonat-Anion.



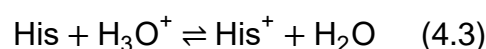
2. Phosphatpuffer

Anorganisches Phosphat liegt im Blutplasma überwiegend als Hydrogenphosphat vor, welches mit Dihydrogenphosphat in einer Gleichgewichtsreaktion steht:



3. Proteinpuffer

Entsprechen in etwa 7% der Gesamtpufferkapazität des Blutes. Bei pH-Abfall binden Oxoniumionen vor allem an die Aminosäuren Histidin und Cystein. Die Zahl der Aminosäurereste mit Pufferwirkung in Plasmaproteinen ist hoch und daher die physiologische Bedeutung solcher Proteinpuffer hoch



Sie alle zusammen sorgen dafür, dass der pH-Wert des Blutes in etwa um den **Wert 7,4** konstant gehalten wird. Ganz ohne Hilfe unserer Organe geschieht dies nicht. Über die

Lungen kann CO₂ abgeatmet oder ins Blut geführt werden, die Nieren auf der anderen Seite können die Hydrogencarbonatkonzentration durch Ausscheiden regulieren.

Abweichungen um $\pm 0,05$ pH-Einheiten um den Normwert sind problemlos tolerierbar. Kritisch wird es erst dann, wenn der pH auf 7,1 absinkt (man spricht von einer **Acidose**) oder auf über 7,6 ansteigt (man spricht von einer **Alkalose**), was durch Lungenerkrankungen oder durch Überproduktion organischer Säuren geschehen kann. Bei ausbleibender medizinischer Behandlung (z.B. intravenöse Verabreichung von Natriumhydrogencarbonat) kann eine solche Erkrankung sogar zum Tod führen.

Zusammenfassung: Puffer sind Gemische aus einer schwachen Säure (Base) und einem Salz der Säure (Base). In gelöster Form erlangen sie ihre Funktion den pH-Wert einer Lösung konstant zu halten.

Der optimale Wirkungsbereich und die Pufferkapazität eines jeden Puffersystems ist unterschiedlich und begrenzt und lässt sich mit Hilfe der Henderson-Hasselbalch-Gleichung rechnerisch ermitteln.

Und genau diese Eigenschaften sind es, die auch in unserem Körper zusammenwirken. Der Puffer in unserem Blutsystem besteht dabei aus mehreren, nebeneinander wirkenden Puffersystemen und sorgt dafür, dass unser Blut, Proteine, Enzyme etc. bei konstanten pH-Wert ihre lebenserhaltenden Funktionen weiter durchführen können.

Abschluss 2: *Der Grund für den ausbleibenden Farbumschlag im Einstiegsexperiment ist der Tatsache geschuldet, dass die Pufferlösung für geringe Zugabe von Säure bzw. Base den pH-Wert der Lösung konstant hält. Erst nach Zugabe von reichlich Säure und Base ist die Pufferkapazität erschöpft und sowohl die wässrige Lösung als auch die Pufferlösung haben die gleiche Farbe.*

Quellen:

1. Mortimer C., Müller U.: Chemie: Das Basiswissen der Chemie, Thieme, Stuttgart, 2010.
2. <http://www.guidobauersachs.de/chemie-ecke.html>, Zugriff: 13.01.2016.
3. Janiak, C.; Riedel, E.: Anorganische Chemie, DeGruyter, Berlin 2015.
4. Pape, H.; Kurtz, A.; Silbernagl, S.: Physiologie, Thieme Verlag, Stuttgart 2019.
5. Voet, D.; Voet, J.; Pratt, C.: Lehrbuch der Biochemie, Wiley-VCH, Weinheim 2019.