

Springer-Lehrbuch

Uwe Hillebrand

Stöchiometrie

Eine Einführung in die Grundlagen mit
Beispielen und Übungsaufgaben

Zweite durchgesehene Auflage

 Springer

Prof. Dr. Uwe Hillebrand
Richard-Wagner-Weg 7
38302 Wolfenbüttel
Deutschland
uwe_hillebrand@gmx.de

ISSN 0937-7433

ISBN 978-3-642-00459-9

e-ISBN 978-3-642-00460-5

DOI 10.1007/978-3-642-00460-5

Springer Heidelberg Dordrecht London New York

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2009

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, des Vortrags, der Entnahme von Abbildungen und Tabellen, der Funk-sendung, der Mikroverfilmung oder der Vervielfältigung auf anderen Wegen und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Eine Vervielfältigung dieses Werkes oder von Teilen dieses Werkes ist auch im Einzelfall nur in den Grenzen der gesetzlichen Bestimmungen des Urheberrechtsgesetzes der Bundesrepublik Deutschland vom 9. September 1965 in der jeweils geltenden Fassung zulässig. Sie ist grundsätzlich vergütungspflichtig. Zuwider-handlungen unterliegen den Strafbestimmungen des Urheberrechtsgesetzes.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk be-rechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Einbandentwurf: WMXDesign GmbH, Heidelberg

Gedruckt auf säurefreiem Papier

Springer ist Teil der Fachverlagsgruppe Springer Science+Business Media (www.springer.de)

Für Tom

Vorwort

Ausgangspunkt aller stöchiometrischer Betrachtungen in der Chemie ist die atomare Struktur der Materie. Denn die vielfältigen chemischen Reaktionen laufen stets direkt zwischen den Atomen, Molekülen oder Ionen ab. Nur eine solche Betrachtungsweise lässt sich nachvollziehen, denn sie ist sowohl systematisch als auch zugleich chemisch richtig. Demzufolge müssen also die Stoffmengen und die Stoffmengenrelationen die Basis für alle stöchiometrischen Berechnungen sein.

Das vorliegende Buch wendet sich an Studenten der Chemie im Haupt- und Nebenfach, der Biochemie, der Lebensmittelchemie und der Pharmazie an Hochschulen und Fachhochschulen. Es befasst sich ausschließlich mit der Stöchiometrie und deren Berechnungsmöglichkeiten. Soweit es für das Verständnis der stöchiometrischen Fragestellungen erforderlich ist, werden aber auch die diesbezüglichen chemischen Grundlagen erläutert. Darüber hinausgehende Zusammenhänge der Chemie, der physikalischen oder der analytischen Chemie werden in entsprechenden Lehrbüchern behandelt und sind dort enthalten. Grundlegende Sätze werden im Text grau unterlegt und dadurch hervorgehoben. Ein Pfeil (\Rightarrow) im fortlaufenden Text hat die Bedeutung „damit folgt“. Die gekoppelten Gleichgewichte, wozu z.B. die Veränderung der Löslichkeit einer Verbindung in Säuren oder Basen gehört, werden durch die Einführung eines Nebenreaktionskoeffizienten behandelt, der in einfacher Form von tabellierten Konstanten abhängt. Damit kann der Leser die Beeinflussung von chemischen Gleichgewichten durch Nebenreaktionen auf einheitliche Weise lösen.

In den einzelnen Kapiteln werden die jeweiligen stöchiometrischen Zusammenhänge und Gesetzmäßigkeiten zunächst in der Theorie behandelt. Daran schließen sich stets ausführlich erläuterte Berechnungsbeispiele an, in denen der Lehrstoff auf stöchiometrische Problemstellungen angewendet wird. Dies wird sicherlich zum tieferen Verständnis des entsprechenden Kapitels beitragen. Darüber hinaus versetzen die Übungsaufgaben den Leser in die Lage, den vermittelten Lehrstoff praktisch anzuwenden. Dabei kann sich der Inhalt von Beispielen und Übungsaufgaben auch auf den Lehrstoff der vorherigen Kapitel beziehen. In diesem Sinne bauen die einzelnen Kapitel aufeinander auf. Am Schluss des Buches werden dann die

Lösungen der Übungsaufgaben angegeben, und es werden größtenteils Lösungswege aufgezeigt.

Da es sich bei den angegebenen Zahlenwerten der Beispiele und der Lösungen der Übungsaufgaben in den meisten Fällen um auf praktischem Wege erhaltene Ergebnisse handelt, werden dabei stets die in Kapitel 2.2 „Rechnen mit Dezimalzahlen“ behandelten Rundungen der Ergebnisse durchgeführt. Dies gilt auch für alle Zwischenergebnisse, worauf in der Bemerkung, die den Lösungen der Übungsaufgaben vorangestellt ist, noch einmal hingewiesen wird. Die generelle Vorgehensweise bei Rundungen in diesem Buch wird am Ende des Kapitels 2.2 erläutert.

Herr Dr. rer. nat. Ulrich Elsenhans vom Institut für Anorganische und Analytische Chemie der TU Clausthal hat bis zu seinem viel zu frühen Tod das Manuskript des vorliegenden Buches kritisch durchgelesen. Auf seine Anregung hin entstanden die Kapitel „Rechnen mit Potenzzahlen“ und „Rechnen mit Logarithmen“. Die Fachgespräche mit ihm waren wichtig für mein Anliegen, die vielfältigen stöchiometrischen Fragestellungen in der Chemie aufzuzeigen und sie auf systematische Weise zu behandeln. Dafür möchte ich mich bei Herrn Dr. Elsenhans bedanken, ihm ist dieses Buch gewidmet. Herrn Dipl.-Ing. Frank Hoffmann danke ich für die Anfertigung der Abbildungen.

Wolfenbüttel, im Mai 2006

Uwe Hillebrand

Symbolverzeichnis

| | |
|------------------|--|
| A | Ampere |
| A | Ausbeute |
| A_{rel} | relative Ausbeute |
| A_{r} | relative Atommasse |
| a | Aktivität |
| b | Molalität |
| C | Coulomb |
| c | Stoffmengenkonzentration oder auch Konzentration |
| c^* | addierte Konzentration |
| c_0 | Ausgangskonzentration |
| c_{eq} | Äquivalentkonzentration |
| c_{tot} | Totalkonzentration |
| cd | Candela (Lichtstärke) |
| cm | Zentimeter |
| dm | Dezimeter |
| E | Elektrodenpotenzial oder Redoxpotenzial |
| E^0 | Standardpotenzial |
| EMK | elektromotorische Kraft |
| F | Faraday-Konstante |
| f | Aktivitätskoeffizient |
| g | Gramm |
| h | Stunde |
| I | Ionenstärke |
| I | elektrische Stromstärke |
| I_{V} | Lichtstärke |
| J | Joule |
| K | Kelvin |
| K | Verteilungskoeffizient |
| K_{a} | thermodynamische Gleichgewichtskonstante |
| K_{B} | Basekonstante |
| K_{B} | Komplexbildungs- oder Stabilitätskonstante |
| K_{c} | Gleichgewichtskonstante des Massenwirkungsgesetzes |
| K_{H} | Henry-Konstante |
| K_{L} | stöchiometrisches Löslichkeitsprodukt |

| | |
|-------------------|--|
| K_L^a | thermodynamisches Löslichkeitsprodukt |
| K_p | Gleichgewichtskonstante bei Gasreaktionen |
| K_S | Säurekonstante |
| K_S^a | thermodynamische Säurekonstante |
| K_W | stöchiometrisches Ionenprodukt des Wassers |
| K_W^a | thermodynamisches Ionenprodukt des Wassers |
| k_{\rightarrow} | Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion |
| k_{\leftarrow} | Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion |
| kg | Kilogramm |
| Ko | Komponente |
| kWh | Kilowattstunde |
| L | Löslichkeit |
| l | Länge |
| l | Liter |
| lg | dekadischer Logarithmus |
| ln | natürlicher Logarithmus |
| M | molare Masse |
| M_r | relative Molekülmasse |
| m | Meter |
| m | Masse |
| m_0 | Ausgangsmasse |
| m_A | absolute Atommasse |
| m_L | Masse der Lösung |
| m_{Lm} | Masse des Lösemittels |
| m_M | absolute Molekülmasse |
| m_{Ms} | Masse in der Mischportion |
| m_P | Masse des Reaktionsproduktes |
| m_R | Masse des Reaktanten |
| mA | Milliampere |
| mg | Milligramm |
| ml | Milliliter |
| mm | Millimeter |
| min | Minute |
| mmol | Millimol |
| MW | Megawatt |
| N_A | Avogadro-Konstante |
| n | Anzahl der Wiederholbestimmungen |
| n | Stoffmenge |
| n^* | addierte Stoffmenge |
| n_0 | Ausgangsstoffmenge |
| n_D | Stoffmenge der Differenz |
| n_{eq} | Äquivalentstoffmenge |

| | |
|------------------|---|
| n_p | Stoffmenge des Reaktionsproduktes |
| n_R | Stoffmenge des Reaktanten |
| n_{ges} | gesamte Stoffmenge |
| P | elektrische Leistung |
| Pa | Pascal |
| p | Druck oder Partialdruck |
| p_0 | Druck bei $\vartheta = 0\text{ }^\circ\text{C}$ |
| p_{ges} | gesamter Druck |
| p_n | Normdruck |
| pH | negativer dekadischer Logarithmus der Wasserstoffionenaktivität |
| pK_B | Baseexponent |
| pK_S | Säureexponent |
| pK_W | negativer dekad. Logarithmus des Ionenprodukts des Wassers |
| pOH | negativer dekadischer Logarithmus der Hydroxidionenaktivität |
| Q | Ladungsmenge |
| R | allgemeine oder molare Gaskonstante |
| R | Spannweite |
| s | Sekunde |
| s | Standardabweichung |
| s_{rel} | relative Standardabweichung (Variationskoeffizient) |
| T | thermodynamische Temperatur (früher: absolute Temperatur) |
| T_0 | thermodynamische Temperatur bei $\vartheta = 0\text{ }^\circ\text{C}$ |
| T_n | Normtemperatur |
| t | Tonne |
| t | Zeit |
| U | Umsatz |
| U_{rel} | relativer Umsatz |
| u | atomare Masseneinheit |
| V | Volt |
| V | Volumen |
| V_0 | Volumen bei $\vartheta = 0\text{ }^\circ\text{C}$ |
| V_L | Volumen der Lösung |
| V_m | molares Volumen |
| $V_{m,n}$ | molares Normvolumen |
| V_n | Normvolumen |
| $V_{\text{ÜZ}}$ | Volumen eines Übergangszustandes |
| V_{ges} | gesamtes Volumen |
| W | Watt |
| W | elektrische Arbeit |
| w | Massenanteil |
| w_{rel} | relativer Massenanteil |
| w_{Ms} | Massenanteil in der Mischportion |

XII Symbolverzeichnis

| | |
|-----------------------------|---|
| X_{eq} | Ionenäquivalent des Stoffes X |
| x | Stoffmengenanteil |
| x_{rel} | relativer Stoffmengenanteil |
| \bar{x} | arithmetischer Mittelwert |
| x_i | i-ter Einzelwert |
| z | Anzahl der pro Teilchen ausgetauschten Elektronen |
| z | Ladungszahl |
| z^* | Äquivalenzzahl |
| α | Dissoziationsgrad |
| α_{rel} | relativer Dissoziationsgrad |
| α | Nebenreaktionskoeffizient |
| α | Protolysegrad |
| β | Massenkonzentration |
| β | Pufferkapazität |
| β_0 | Ausgangs-Massenkonzentration |
| Δ | Differenzzeichen |
| ϑ | Temperatur in Grad Celsius |
| μg | Mikrogramm |
| μm | Mikrometer |
| ν | Reaktionskoeffizient |
| ν_{\rightarrow} | Reaktionsgeschwindigkeit der Hinreaktion |
| ν_{\leftarrow} | Reaktionsgeschwindigkeit der Rückreaktion |
| ρ | Dichte |
| ρ_{L} | Dichte der Lösung |
| $\rho_{\text{L},20}$ | Dichte der Lösung bei 20 °C |
| Σ | Summenzeichen |
| σ | Volumenkonzentration |
| σ_{rel} | relative Volumenkonzentration |
| φ | Volumenanteil |
| φ_{rel} | relativer Volumenanteil |
| $<$ | kleiner als |
| $<<$ | sehr viel kleiner als |
| $>$ | größer als |
| $>>$ | sehr viel größer als |
| $\underline{\underline{=}}$ | äquivalent (entspricht) |

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 2 | Angabe der Ergebnisse | 3 |
| | 2.1 Größen und Einheiten | 3 |
| | 2.2 Rechnen mit Dezimalzahlen | 7 |
| | 2.3 Rechnen mit Potenzzahlen | 10 |
| | 2.4 Rechnen mit Logarithmen..... | 16 |
| | 2.5 Zufällige Fehler und Präzision..... | 23 |
| | 2.5.1 Arithmetischer Mittelwert | 24 |
| | 2.5.2 Standardabweichung..... | 26 |
| | 2.5.3 Relative Standardabweichung | 27 |
| 3 | Stöchiometrische Grundbegriffe..... | 29 |
| | 3.1 Atome..... | 29 |
| | 3.2 Molekularformel | 29 |
| | 3.3 Chemische Reaktionsgleichung | 31 |
| | 3.4 Stoffmenge | 38 |
| | 3.5 Molare Masse..... | 42 |
| | 3.6 Molares Volumen..... | 47 |
| | 3.7 Atom- und Molekülmasse | 50 |
| | 3.8 Unvollständige Reaktionen | 56 |
| | 3.8.1 Umsatzberechnung | 56 |
| | 3.8.2 Ausbeuteberechnung..... | 58 |
| | 3.9 Übungsaufgaben | 61 |
| 4 | Stoffmengenrelationen | 67 |
| | 4.1 Zusammensetzung von Verbindungen..... | 67 |
| | 4.2 Berechnung von Molekularformeln | 71 |
| | 4.3 Auswertung von Reaktionsgleichungen..... | 76 |
| | 4.4 Übungsaufgaben | 82 |
| 5 | Gehaltsangaben bei Lösungen..... | 87 |
| | 5.1 Dichte..... | 88 |
| | 5.2 Konzentrationen..... | 90 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 5.2.1 | Stoffmengenkonzentration..... | 90 |
| 5.2.2 | Äquivalentkonzentration..... | 92 |
| 5.2.3 | Massenkonzentration | 95 |
| 5.2.4 | Volumenkonzentration | 98 |
| 5.3 | Molalität..... | 102 |
| 5.4 | Anteilsgrößen..... | 104 |
| 5.4.1 | Stoffmengenanteil..... | 104 |
| 5.4.2 | Massenanteil | 108 |
| 5.4.3 | Volumenanteil | 112 |
| 5.4.4 | Umrechnung von Anteilsgrößen..... | 116 |
| 5.4.5 | Die Einheiten Prozent, Promille, ppm und ppb | 126 |
| 5.5 | Mischungsrechnung..... | 128 |
| 5.6 | Übungsaufgaben | 138 |
| 6 | Homogene Gleichgewichte..... | 143 |
| 6.1 | Massenwirkungsgesetz..... | 143 |
| 6.2 | Aktivität und Ionenstärke..... | 147 |
| 6.3 | Säure-Base-Reaktionen..... | 154 |
| 6.3.1 | Säure-Base-Paare..... | 154 |
| 6.3.2 | Ionenprodukt des Wassers und pH- Wert..... | 158 |
| 6.3.3 | Säure- und Basestärke..... | 163 |
| 6.3.4 | Ostwaldsches Verdünnungsgesetz..... | 170 |
| 6.3.5 | Berechnung von pH- Werten..... | 174 |
| 6.3.6 | Neutralisation..... | 190 |
| 6.3.7 | Pufferlösungen..... | 197 |
| 6.4 | Komplexreaktionen..... | 203 |
| 6.5 | Nernstscher Verteilungssatz..... | 207 |
| 6.6 | Übungsaufgaben | 210 |
| 7 | Heterogene wässrige Systeme..... | 215 |
| 7.1 | Löslichkeitsprodukt..... | 215 |
| 7.2 | Löslichkeit..... | 220 |
| 7.2.1 | Nebenreaktionen der Anionen | 224 |
| 7.2.2 | Nebenreaktionen der Kationen | 228 |
| 7.3 | Chemische Fällung..... | 232 |
| 7.4 | Übungsaufgaben | 236 |
| 8 | Redoxgleichgewichte | 239 |
| 8.1 | Oxidation und Reduktion | 239 |
| 8.2 | Oxidationszahlen..... | 241 |
| 8.3 | Redoxreaktionen | 243 |
| 8.4 | Elektrodenpotenzial | 252 |

| | | |
|-----------|---|------------|
| 8.5 | Redoxpotenzial | 261 |
| 8.6 | Elektrolyse | 265 |
| 8.6.1 | Indifferente Elektroden | 266 |
| 8.6.2 | Überspannungen | 268 |
| 8.6.3 | Elektrolytische Trennungen | 270 |
| 8.6.4 | Faradaysche Gesetze | 272 |
| 8.7 | Übungsaufgaben | 276 |
| 9 | Analytische Anwendungen | 285 |
| 9.1 | Gravimetrie | 285 |
| 9.2 | Maßanalyse | 287 |
| 9.3 | Übungsaufgaben | 293 |
| 10 | Gleichgewichte bei Gasen | 299 |
| 10.1 | Gasgesetze | 299 |
| 10.2 | Zustandsgleichung idealer Gase | 303 |
| 10.3 | Gasdichte | 306 |
| 10.4 | Gasgemische | 307 |
| 10.5 | Gleichgewichtskonstante K_p | 310 |
| 10.6 | Übungsaufgaben | 314 |
| 11 | Lösungen der Übungsaufgaben | 319 |
| | Kapitel 3.9 | 319 |
| | Kapitel 4.4 | 322 |
| | Kapitel 5.6 | 327 |
| | Kapitel 6.6 | 334 |
| | Kapitel 7.4 | 352 |
| | Kapitel 8.7 | 358 |
| | Kapitel 9.3 | 376 |
| | Kapitel 10.6 | 387 |
| | Anhang | 397 |
| | Tabelle A 1 Physikalische Konstanten | 397 |
| | Tabelle A 2 Relative Atommassen häufiger Elemente | 398 |
| | Tabelle A 3 Das Griechische Alphabet | 399 |
| | Literatur | 401 |
| | Index | 403 |

1 Einleitung

Die Stöchiometrie handelt von den Mengenverhältnissen bei chemischen Reaktionen und ermöglicht die Berechnung der umgesetzten Massen oder Volumina der Reaktionspartner.

Der Begriff der *Stöchiometrie* wird von den beiden griechischen Wörtern „stoicheion metron“ abgeleitet, womit das Messen von Grundstoffen bezeichnet wird. Die stöchiometrischen Umsetzungen von chemischen Reaktionspartnern, die als Atome, Moleküle oder Ionen vorliegen können, folgen dabei den Gesetzen der chemischen Bindung. Solch eine Umsetzung lässt sich durch eine Reaktionsgleichung beschreiben, in der diejenigen Teilchen aufgeführt sind, die an der jeweiligen Reaktion teilnehmen. Aus dieser Reaktionsgleichung geht zum einen hervor, welche Stoffe reagieren, und zum anderen, in welchem Mengenverhältnis sie reagieren. Bei einer chemischen Reaktion entstehen dann neue Verbindungen, die zum Teil völlig andere Eigenschaften aufweisen als die Ausgangsstoffe. Da eine chemische Reaktion zwischen den Teilchen abläuft, kommt daher in ihrem Ergebnis direkt die Anzahl der Teilchen, die reagiert hat, zum Ausdruck. Will man demnach eine bestimmte chemische Verbindung herstellen, so kennt man zwar aufgrund ihrer *Molekularformel* das Atomverhältnis der Elementbestandteile. Aber um sicherzustellen, dass entsprechend der Zusammensetzung der Moleküle auch die dafür notwendigen Mengen der Reaktionspartner eingesetzt werden können, müsste man also nach dem zuvor Gesagten die reagierenden Teilchen abzählen können. Da dieses aber im Normalfall nicht möglich ist, wird deshalb in der Stöchiometrie mit der *Stoffmenge* eine neue Größe eingeführt, welche die Quantität einer bestimmten Stoffportion angibt. Sie ist direkt von der Anzahl der Teilchen abhängig und ermöglicht es dadurch, über eine Bestimmung der Massen oder der Volumina der Reaktionspartner die miteinander reagierenden Teilchen sozusagen abzuzählen. Auf diese Weise lassen sich dann die für

die Herstellung einer gewünschten Verbindung erforderlichen Mengenverhältnisse der Reaktionspartner berechnen und damit bei der praktischen Durchführung einsetzen. Auch bei speziellen Reaktionsarten, wie z.B. bei einer Säure-Base-Reaktion, einer Redoxreaktion oder einer Fällungsreaktion, lassen sich mit Hilfe von so genannten *Stoffmengenrelationen* die für eine chemische Umsetzung notwendigen stöchiometrischen Massenverhältnisse der Reaktionspartner berechnen.

2 Angabe der Ergebnisse

Nach Abschluss einer stöchiometrischen Berechnung erfolgt die Angabe des Ergebnisses, das nach Größe und Einheit eindeutig definiert sein muss. Zum Beispiel besagt das Ergebnis 2,3 m, dass eine bestimmte Entfernung (Größe ist hierbei die Länge) den Zahlenwert 2,3 und die zugehörige Einheit Meter hat. Dabei lautet das Größensymbol für die Länge l und das Einheitenzeichen für den Meter m. Die spezielle Art der Ergebnisangabe ist durch internationale Übereinkunft verbindlich festgelegt worden und wird in Kap. 2.1 erklärt.

2.1 Größen und Einheiten

Seit 1978 sind für den Bereich der Bundesrepublik Deutschland bei der Ergebnisangabe die Einheiten des Internationalen Einheitensystems (SI-Einheiten) vorgeschrieben. Dieses SI-Einheitensystem geht von 7 Basisgrößen aus, die in Tabelle 2.1 aufgeführt sind, und von denen dann alle übrigen verwendeten Größen abgeleitet werden können. Dabei ist eine Basisgröße durch sein Größensymbol, den Namen der zugehörigen SI-Einheit und das Einheitenzeichen genau festgelegt. Die Größensymbole werden durch entsprechende Buchstaben im *Kursivdruck* dargestellt, demgegenüber werden die Einheitenzeichen durch normale *senkrechte* Buchstaben gekennzeichnet. Größe und Einheitenzeichen werden dann in einer so genannten *Größengleichung* zusammengefasst. Nach dieser Regel lautet für die obige Angabe einer Entfernung die in dem Fall einfache Größengleichung:

$$l = 2 \text{ m}$$

Von den SI-Basisgrößen leiten sich dann weitere SI-Größen ab, in denen die Abhängigkeiten dieser abgeleiteten Größen von den entsprechenden Basisgrößen zum Ausdruck kommen. So wird z.B. der Druck (Name der SI-Größe) mit dem Größensymbol p in der Einheit Pascal (Name der SI-Einheit) mit dem Einheitenzeichen Pa angegeben. Für diese Einheit gilt:

Tabelle 2.1 SI-Basisgrößen mit Einheiten

| Basisgröße | Größensymbol | Name der SI-Einheit | Einheitenzeichen |
|----------------------------|--------------|---------------------|------------------|
| Länge | l | Meter | m |
| Masse | m | Kilogramm | kg |
| Zeit | t | Sekunde | s |
| Elektrische Stromstärke | I | Ampere | A |
| Thermodynam. Temperatur | T | Kelvin | K |
| Stoffmenge | n | Mol | mol |
| Lichtstärke | I_V | Candela | cd |

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$$

Ein weiteres Beispiel für eine abgeleitete Größe soll die elektrische Spannung (Name der SI-Größe) mit dem Größensymbol U sein, das in der Einheit Volt (Name der SI-Einheit) mit dem Einheitenzeichen V angegeben wird. Es gilt:

$$1 \text{ V} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-3} \cdot \text{A}^{-1}$$

Darüber hinaus sind in Tabelle 2.2 die so genannten SI-Vorsätze aufgeführt, durch die dezimale Vielfache oder Teile der SI-Basiseinheiten oder auch der abgeleiteten Einheiten bezeichnet werden. Die Vorsilbe „Kilo“ in der SI-Einheit Kilogramm der SI-Basisgröße Masse wird hier nicht als SI-Vorsatz betrachtet. Durch Kombination eines SI-Vorsatzes mit dem Namen einer entsprechenden SI-Basiseinheit oder einer abgeleiteten Einheit kann so für dieselbe Größe eine neue Einheit geschaffen werden, die dann dem angegebenen Zahlenwert besser angepasst ist. Dafür werden drei Beispiele angegeben.

$$0,060 \text{ Meter (m)} = 6 \cdot 10^{-2} \text{ m} = 6 \text{ Zentimeter (cm)}$$

$$0,023 \text{ Meter (m)} = 23 \cdot 10^{-3} \text{ m} = 23 \text{ Millimeter (mm)}$$

$$8600000 \text{ Watt (W)} = 8,6 \cdot 10^6 \text{ W} = 8,6 \text{ Megawatt (MW)}$$

Dazu s. auch Kap. 2.3. Damit ergeben sich folglich für dieselbe Größe je nach der verwendeten Einheit verschiedene Zahlenwerte. Neben den SI-

Tabelle 2.2 SI-Vorsätze

| Faktor | SI-Vorsatz | Symbol |
|----------------------|------------|--------|
| Dezimales Vielfaches | | |
| 10 | Deka | da |
| 10^2 | Hekto | h |
| 10^3 | Kilo | k |
| 10^6 | Mega | M |
| 10^9 | Giga | G |
| 10^{12} | Tera | T |
| 10^{15} | Peta | P |
| 10^{18} | Exa | E |
| Dezimaler Teil | | |
| 10^{-1} | Dezi | d |
| 10^{-2} | Zenti | c |
| 10^{-3} | Milli | m |
| 10^{-6} | Mikro | μ |
| 10^{-9} | Nano | n |
| 10^{-12} | Piko | p |
| 10^{-15} | Femto | f |
| 10^{-18} | Atto | a |

Einheiten gibt es noch weitere abgeleitete Einheiten, die spezielle Bezeichnungen haben. In der Stöchiometrie werden davon häufig die drei Größen Masse, Volumen und Druck verwendet, die in Tabelle 2.3 aufgeführt sind. Dabei kann eine Größe wiederum verschiedene Einheiten haben, die dann im Namen ebenfalls durch die SI-Vorsätze unterschieden werden. Auch hierbei ergeben sich durch die Angabe dieser verschiedenen Einheiten bei derselben Größe im Ergebnis unterschiedliche Zahlenwerte, wie aus den nachfolgenden Beispielen ersichtlich ist.

Tabelle 2.3 Speziell verwendete Einheiten

| Größe | Einheitenname | Einheitenzeichen | Verhältnis zur SI-Einheit |
|---------|---------------|------------------|-----------------------------------|
| Masse | Tonne | t | 1 t = 10^3 kg |
| | Gramm | g | 1 g = 10^{-3} kg |
| | Milligramm | mg | 1 mg = 0,001 g = 10^{-6} kg |
| | Mikrogramm | µg | 1 µg = 0,001 mg = 10^{-9} kg |
| Volumen | Liter | l | 1 l = 1000 ml = 1 dm^3 |
| | Milliliter | ml | 1 ml = 0,001 l = 1 cm^3 |
| Druck | Bar | bar | 1 bar = 10^5 Pa |

$$0,00467 \text{ Liter (l)} = 4,67 \cdot 10^{-3} \text{ l} = 4,67 \text{ **Milliliter** (ml)}$$

$$0,017 \text{ Gramm (g)} = 17 \cdot 10^{-3} \text{ g} = 17 \text{ **Milligramm** (mg)}$$

$$0,312 \text{ Milligramm (mg)} = 312 \cdot 10^{-3} \text{ mg} = 312 \text{ **Mikrogramm** (µg)}$$

Die formale Umrechnung von verschiedenen Einheiten derselben Größe soll am Beispiel der obigen Volumenangabe gezeigt werden. Da gemäß Tabelle 2.3 1000 ml auf 1 l kommen, gilt:

$$0,00467 \text{ l} = 0,00467 \text{ l} \cdot \frac{1000 \text{ ml}}{1 \text{ l}} = 4,67 \text{ ml}$$

Entsprechendes gilt für die Umrechnung anderer Einheiten.

Für die verschiedenen Einheiten der Größe der Länge in Tabelle 2.3 gelten die folgenden Beziehungen:

$$1 \text{ dm} = 0,10 \text{ m} = 10^{-1} \text{ m}$$

$$1 \text{ cm} = 0,01 \text{ m} = 10^{-2} \text{ m}$$

2.2 Rechnen mit Dezimalzahlen

Das Stellenwertsystem mit der Grundzahl 10 (dekadisches System) wird als Dezimalsystem bezeichnet. Dabei ergibt sich der eigentliche Wert einer Ziffer (Eine Zahl besteht aus Ziffern, z.B. die Zahl 1,45 aus den Ziffern 1, 4 und 5) in einer Dezimalzahl aus seiner Stellung in dieser Dezimalzahl. Für die näheren Zusammenhänge im Dezimalsystem wird auf die Lehrbücher der Mathematik verwiesen.

Am Ende einer Auswertung steht ein Gesamtergebnis, das aus einem Zahlenwert (mit oder ohne Komma) und der zugehörigen Einheit besteht, und das sich häufig durch Anwendung einfacher Rechenoperationen aus Einzelergebnissen ergibt. Hierbei sind neben wenigen anderen vor allem die Rechenoperationen Addition, Subtraktion, Multiplikation sowie Division zu nennen. Bei der Kombination von mehreren Einzelergebnissen muss bei Dezimalzahlen aber stets noch deren Anzahl von Dezimalstellen (Nachkommastellen) berücksichtigt werden. Denn eine unterschiedliche Anzahl von Dezimalstellen bedeutet gleichzeitig auch eine unterschiedliche Genauigkeit der entsprechenden Zahlenangabe, weil die Genauigkeit einer Dezimalzahl mit zunehmender Anzahl der Dezimalstellen ebenfalls zunimmt.

Sollen Dezimalzahlen mit einer unterschiedlichen Anzahl von Dezimalstellen durch die Anwendung von Rechenoperationen kombiniert werden, so kann das Gesamtergebnis aber nicht genauer sein als die Einzelergebnisse.

Demnach kann die Genauigkeit eines Einzelergebnisses nicht einfach auf die Genauigkeit der übrigen Einzelergebnisse übertragen werden. Das bedeutet aber, dass nach Durchführung der jeweiligen Rechenoperationen das abschließende Gesamtergebnis nur so viele Dezimalstellen aufweisen darf wie das Einzelergebnis mit der geringsten Anzahl von Dezimalstellen. Aus diesem Grund muss abschließend das Gesamtergebnis auf die geringste Anzahl der bei den Einzelergebnissen vorliegenden Dezimalstellen gerundet werden. Unter dem Begriff der *Rundung* versteht man dabei die Angabe eines nach bestimmten mathematischen Regeln erhaltenen Näherungswertes.

Wenn z.B. Dezimalzahlen mit einer unterschiedlichen Anzahl von Dezimalstellen multipliziert werden sollen, so darf dabei das Ergebnis dieser Multiplikation nur so viele Dezimalstellen aufweisen wie diejenige multiplizierte Dezimalzahl mit der geringsten Anzahl von Dezimalstellen. Analog verhält es sich z.B. auch bei der Addition von Dezimalzahlen mit einer unterschiedlichen Anzahl von Dezimalstellen. Hierbei darf das Ergebnis der Summenbildung ebenfalls nur so viele Dezimalstellen aufweisen wie diejenige addierte Dezimalzahl mit der geringsten Anzahl von Dezimalstellen. Deswegen muss das Gesamtergebnis stets entsprechend gerundet werden. Für die Durchführung dieser Rundungen gelten dabei die nachfolgenden Regeln:

- a) Wenn in einer Dezimalzahl auf diejenige Dezimalstelle, die noch als letzte Stelle angegeben werden soll, eine Ziffer folgt, die < 5 (0 bis 4) ist, so wird die Dezimalzahl abgerundet, was bedeutet, dass die letzte anzugebende Dezimalstelle unverändert bleibt.
- b) Wenn in einer Dezimalzahl auf diejenige Dezimalstelle, die noch als letzte Stelle angegeben werden soll, eine Ziffer folgt, die ≥ 5 (5 bis 9) ist, so wird die Dezimalzahl aufgerundet, was bedeutet, dass die letzte anzugebende Dezimalstelle um Eins erhöht wird.

Beide Male fallen dadurch die betreffende Ziffer und alle nachfolgenden Ziffern weg. Nach den obigen Regeln ergibt sich beispielsweise für die Dezimalzahl 2,3625 bei Rundung auf

| | | | |
|----------------------|--------|---------------|-------|
| 3 Dezimalstellen: | 2,3625 | \Rightarrow | 2,363 |
| 2 Dezimalstellen: | 2,3625 | \Rightarrow | 2,36 |
| 1 Dezimalstelle: | 2,3625 | \Rightarrow | 2,4 |
| keine Dezimalstelle: | 2,3625 | \Rightarrow | 2 |

Das bedeutet andererseits, dass z.B. für die Dezimalzahl 2,00 gilt, wenn vor der Rundung 3 Dezimalstellen vorgelegen haben:

$$1,995 \leq 2,00 \leq 2,004$$

Würde man aber nur 2 schreiben, so würde bei Vorliegen von vor der Rundung ebenfalls 3 Dezimalstellen gelten:

$$1,500 \leq 2 \leq 2,499$$

Hierbei ist der überstrichene Bereich der möglichen Zahlenwerte vor Durchführung der Rundung größer. Die Angabe der Zahl 2,00 ist also entschieden genauer als die Angabe der Zahl 2, und die beiden Nullen als Dezimalstellen in dieser Dezimalzahl 2,00 haben somit eine Bedeutung, man sagt, sie sind *signifikant*.

Die Bedeutsamkeit einer angegebenen Dezimalstelle für den Wert der betreffenden Dezimalzahl wird als deren *Signifikanz* bezeichnet.

Die Zahl 2,00 hat damit insgesamt drei signifikante Stellen. Demnach darf an eine Dezimalzahl nicht ungeprüft eine Null angehängt werden, weil sich dadurch die Aussage des Zahlenwertes, bezogen auf eine eventuelle Rundung, ändern würde.

Eine Volumenangabe betrage 8,6 ml. Wenn es sich dabei um einen gerundeten Zahlenwert handelt, so gilt bei Annahme von zwei Dezimalstellen vor der Rundung:

$$8,55 \leq 8,6 \leq 8,64$$

Soll diese mögliche Streubreite bei der Ergebnisangabe ausgeschlossen werden, dann muss das Volumen mit 8,60 ml angegeben werden.

Sollen z.B. die auf der nachfolgenden Seite aufgeführten vier Dezimalzahlen addiert werden, so darf ihre anzugebende Summe nach den Rundungsregeln nur so viele Dezimalstellen aufweisen wie der addierte Einzelwert mit der geringsten Anzahl von Dezimalstellen. Folglich muss das Ergebnis der Addition auf- oder ab gerundet werden. Dabei ergibt sich für dieses Beispiel:

$$\begin{array}{r} 4,38 \\ + 5,12 \\ + 3,4 \\ + 2,939 \\ \hline \end{array}$$

Summe: 15,839 \Rightarrow Rundung: 15,8

Für eine Multiplikation gilt z.B.:

$$13,71 \cdot 2,816 = 38,60736 \quad \Rightarrow \quad \text{Rundung: } 38,61$$

Um aber die Ergebnisse der Berechnungen nachvollziehbar zu machen, soll in diesem Buch jede Zahl einer Rechenvorschrift mindestens bis zu sechs signifikante Stellen besitzen. Das bedeutet zumeist, dass an die Zahlen einer Rechenvorschrift eine entsprechende Anzahl von Nullen angehängt werden muss, und zwar bis die Stellenzahl nach dem Komma bei allen Dezimalzahlen gleich geworden ist. Wenn z.B. eine Volumenangabe 4,3 ml beträgt, so kann man dadurch diese Zahl etwa mit 2 (hier jetzt 2,0) multiplizieren, und man erhält dann als Ergebnis 8,6 und nicht aufgerundet 9. Genauso bedeutet eine Massenangabe von 0,5 g damit im Höchstfall 0,500000 g. Hat eine Zahl aber sechs oder mehr als sechs signifikante Stellen, wie z.B. 210,863 oder 4283716, so darf in diesen Fällen keine Null mehr angehängt werden. Die beschriebene Vorgehensweise gilt aber nicht bei der Berechnung der molaren Masse einer Verbindung durch Summenbildung aus den molaren Massen der an der Verbindung beteiligten Elemente.

2.3 Rechnen mit Potenzzahlen

Durch das Schreiben von *Potenzzahlen* lassen sich die Multiplikationen gleicher Zahlen (Faktoren) in einfacher Weise darstellen. So kann z.B. die Rechenvorschrift $3 \cdot 3 \cdot 3 \cdot 3 \cdot 3$ als Potenzzahl 3^5 (gelesen: „drei hoch fünf“) geschrieben und dadurch abgekürzt werden. Hierbei wird die Zahl 3 als „Basis“ und die Zahl 5 als „Exponent“ bezeichnet. Man sagt, dass damit die Zahl 3 in die 5-te Potenz erhoben wird. Der Wert der Potenzzahl ist dann das Ergebnis der jeweiligen Rechenvorschrift, hier ergibt sich 243.

Der Exponent einer Potenzzahl gibt an, wie oft die gegebene Basis mit sich selbst multipliziert werden soll.

Für das Rechnen mit Potenzzahlen gibt es einige Regeln, die im Folgenden mit dazugehörigen Beispielen aufgeführt sind.

$$a^m \cdot a^n = a^{m+n} \quad \Leftrightarrow \quad 3^2 \cdot 3^5 = 3^7$$

$$\frac{a^m}{a^n} = a^{m-n} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{10^8}{10^3} = 10^5$$

$$(a^m)^n = a^{m \cdot n} \quad \Leftrightarrow \quad (7^3)^6 = 7^{18}$$

$$(a \cdot b)^n = a^n \cdot b^n \quad \Leftrightarrow \quad (3 \cdot 5)^4 = 3^4 \cdot 5^4$$

$$\left(\frac{a}{b}\right)^n = \frac{a^n}{b^n} \quad \Leftrightarrow \quad \left(\frac{4}{7}\right)^2 = \frac{4^2}{7^2}$$

$$\sqrt[n]{a} \cdot \sqrt[n]{b} = \sqrt[n]{a \cdot b} \quad \Leftrightarrow \quad \sqrt[3]{5} \cdot \sqrt[3]{6} = \sqrt[3]{5 \cdot 6}$$

$$\frac{\sqrt[n]{a}}{\sqrt[n]{b}} = \sqrt[n]{\frac{a}{b}} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{\sqrt[4]{18}}{\sqrt[4]{3}} = \sqrt[4]{\frac{18}{3}}$$

Ein Wurzelausdruck kann auch durch eine Potenzzahl mit einem gebrochenen Exponenten dargestellt werden, für diesen Fall gilt dann die Potenzregel:

$$\begin{aligned} \sqrt[n]{a} &= a^{\frac{1}{n}} & \Leftrightarrow & \quad \sqrt{15} = 15^{\frac{1}{2}} \\ & & \Leftrightarrow & \quad \sqrt[3]{23} = 23^{\frac{1}{3}} \\ & & \Leftrightarrow & \quad \sqrt[4]{146} = 146^{\frac{1}{4}} \quad \text{usw.} \end{aligned}$$

Bei Anwendung der dritten Potenzregel lässt sich demzufolge beispielsweise schreiben:

$$\sqrt[3]{10^{27}} = (10^{27})^{\frac{1}{3}} = 10^9$$

oder:
$$\sqrt{8^{12}} = (8^{12})^{\frac{1}{2}} = 8^6$$

Da die Angabe der Analysenergebnisse häufig in Form einer Dezimalzahl erfolgt, und da eine Dezimalzahl auf der Grundzahl 10 aufgebaut ist, kommt in stöchiometrischen Rechnungen den Potenzzahlen mit der Basis 10 eine besondere Bedeutung zu. Aus diesem Grund wird im Weiteren nur noch die Basis 10 verwendet. Beispiele für einfache Potenzzahlen mit dieser Basis sind:

$$\begin{aligned} 100 &= 10 \cdot 10 = 10^2 \\ 1000 &= 10 \cdot 10 \cdot 10 = 10^3 \\ 10000 &= 10 \cdot 10 \cdot 10 \cdot 10 = 10^4 \quad \text{usw.} \end{aligned}$$

Demnach lassen sich mehrstellige Zahlen auch als Produkte aus einer normalen Zahl und einer entsprechenden Potenzzahl mit der Basis 10 formulieren, z.B.:

$$\begin{aligned} 120 &= 12 \cdot 10^1 \\ 7300 &= 73 \cdot 10^2 \quad \text{oder} \quad 730 \cdot 10^1 \\ 2630000 &= 263 \cdot 10^4 \quad \text{oder} \quad 2630 \cdot 10^3 \quad \text{usw.} \end{aligned}$$

Wenn in einer Potenzrechnung die Zahl 10 nur für sich alleine steht, so lautet sie in der Potenzschreibweise:

$$10 = 10^1$$

Außerdem folgt aus der zweiten angegebenen Potenzregel (Divisionsregel, s. vorherige Seite) für die Basis 10:

$$1 = 10^0$$

Da der Exponent m auch kleiner als der Exponent n sein kann, ergeben sich in diesen Fällen nach der Divisionsregel Potenzzahlen mit negativen Exponenten. Generell lassen sich die obigen Regeln für das Rechnen mit Potenzzahlen auf negative Exponenten ausdehnen. Addition, Subtraktion, und Multiplikation von positiven und/oder negativen Exponenten werden dabei nach den bekannten mathematischen Gesetzen für das Rechnen mit positiven und/oder negativen Zahlen durchgeführt. Dafür werden im Folgenden einige Beispiele aufgeführt:

$$10^{-2} \cdot 10^5 = 10^3$$

$$10^{-2} \cdot 10^{-5} = 10^{-7}$$

$$10^2 \cdot 10^{-5} = 10^{-3}$$

$$\frac{10^8}{10^{-3}} = 10^{11}$$

$$\frac{10^{-8}}{10^{-3}} = 10^{-5}$$

$$\frac{10^{-8}}{10^3} = 10^{-11}$$

$$(10^{-3})^6 = 10^{-18}$$

$$(10^{-3})^{-6} = 10^{18}$$

$$(10^3)^{-6} = 10^{-18}$$

Nach der Divisionsregel bezeichnen Potenzzahlen mit negativen Exponenten bestimmte Bruchteile der Zahl 1. Wenn dabei die Zahl 1 mit ganzen Vielfachen des Faktors $1/10$ multipliziert werden muss, um diese Bruchteile zu erhalten, dann ergeben sich bei dieser Rechenoperation beispielsweise die folgenden Potenzzahlen:

$$\frac{1}{10} = \frac{10^0}{10^1} = 10^{-1}$$

$$\frac{1}{100} = \frac{10^0}{10^2} = 10^{-2}$$

$$\frac{1}{1000} = \frac{10^0}{10^3} = 10^{-3}$$

usw.

Daraus folgt die allgemeine Regel:

$$\frac{1}{10^m} = 10^{-m}$$

Auch der Wert einer Dezimalzahl kann durch eine Potenzzahl mit negativem Exponenten dargestellt werden. Dabei gilt zunächst:

$$0,1 = \frac{1}{10} = 10^{-1} \quad \text{oder} \quad 1 \cdot 10^{-1}$$

$$0,01 = \frac{1}{100} = 10^{-2} \quad \text{oder} \quad 1 \cdot 10^{-2}$$

$$0,001 = \frac{1}{1000} = 10^{-3} \quad \text{oder} \quad 1 \cdot 10^{-3} \quad \text{usw.}$$

Demnach lässt sich beispielsweise die Dezimalzahl 0,006 auch noch durch die folgenden Produkte darstellen:

$$0,006 = 6 \cdot 0,001 = 6 \cdot 10^{-3}$$

Somit gelten z.B. für die Dezimalzahl 0,0046 alternativ die Gleichungen:

$$0,046 \cdot 10^{-1} = 0,46 \cdot 10^{-2} = 4,6 \cdot 10^{-3} = 46 \cdot 10^{-4} \quad \text{usw.}$$

Oder auch:

$$0,0046 = 0,000046 \cdot 10^2$$

In welcher Form letztlich ein Produkt als Ergebnis der Berechnungen angegeben wird, hängt dann noch vom speziellen Fall ab und auch davon, welche Art der Zahlenangabe dem stöchiometrisch vorliegenden Problem besser angepasst ist. Dabei kann etwa für einen Vergleich von mehreren stöchiometrischen Ergebnissen die Angabe einer bestimmten Einheit, die bei allen Ergebnissen gleich ist, sinnvoll sein. Oder eine gewählte Einheit kann nur üblich sein und deswegen angegeben werden.

Der Exponent einer Potenzzahl kann auch eine Dezimalzahl sein. In diesem Fall gelten die angegebenen Potenzregeln entsprechend, z.B.:

$$10^{2,98} \cdot 10^{3,51} = 10^{6,49}$$

$$10^{1,34} \cdot 10^{-7,65} = 10^{-6,31}$$

$$\frac{10^{-0,839}}{10^{4,240}} = 10^{-5,079}$$

$$\frac{10^{-4,83}}{10^{-6,22}} = 10^{1,39}$$

Die Dezimalschreibweise der Exponenten ermöglicht ferner die Angabe einer ganzzahligen Zehnerpotenz, was u.a. bei der Berechnung eines pH-Wertes wichtig ist. So gilt nach der Produktregel z.B.:

$$10^{-4,34} = 10^{0,66} \cdot 10^{-5} = 4,57 \cdot 10^{-5}$$

Umgekehrt kann für die nachfolgende Rechenvorschrift nach der Produktregel auch eine einzelne Potenzzahl angegeben werden.

$$6,31 \cdot 10^{-11} = 10^{0,8} \cdot 10^{-11} = 10^{-10,2}$$

Anmerkung: Der genaue Wert des Logarithmus (s. dazu Kap. 2.4) von 4,57 zur Basis 10 beträgt bei vier Dezimalstellen 0,6599. Generell ist aber bei praktischen stöchiometrischen Rechnungen der Einfluss von solchen Rundungen nur gering.

Abschließend werden noch einige der Potenzregeln auf einfache Zahlenbeispiele angewendet.

$$(a) \quad 3 \cdot 10^2 \cdot 5 \cdot 10^4 = 3 \cdot 5 \cdot 10^2 \cdot 10^4 = \mathbf{15 \cdot 10^6} \quad \text{oder} \quad \mathbf{1,5 \cdot 10^7}$$

$$(b) \quad \sqrt{9 \cdot 10^{-8}} = \sqrt{9} \cdot \sqrt{10^{-8}} = 3 \cdot (10^{-8})^{\frac{1}{2}} = \mathbf{3 \cdot 10^{-4}}$$

$$(c) \quad \sqrt{0,01 \cdot 10^{-4}} = \sqrt{10^{-2} \cdot 10^{-4}} = \sqrt{10^{-6}} = (10^{-6})^{\frac{1}{2}} = \mathbf{10^{-3}}$$

$$(d) \quad \frac{10^{-31}}{(10^{-9})^3} = \frac{10^{-31}}{10^{-27}} = \mathbf{10^{-4}}$$

$$(e) \quad \sqrt[3]{\frac{3,2 \cdot 10^{-11}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{32 \cdot 10^{-12}}{4}} = \sqrt[3]{8 \cdot 10^{-12}} = \sqrt[3]{8} \cdot \sqrt[3]{10^{-12}} = \\ \Rightarrow \quad 2 \cdot (10^{-12})^{\frac{1}{3}} = \mathbf{2 \cdot 10^{-4}}$$

2.4 Rechnen mit Logarithmen

Obwohl heutzutage bei stöchiometrischen Berechnungen wegen der elektronischen Taschenrechner das mathematische Hilfsmittel des Logarithmus keine große Rolle mehr spielt, haben die logarithmischen Funktionen in der Stöchiometrie trotzdem immer noch ihre Bedeutung. Und zwar in den Fällen, in denen die zu bestimmende Größe die Funktion des Logarithmus einer anderen Größe ist, wie bei einem pH-Wert oder bei einem elektrochemischen Potenzial.

In der Potenzgleichung

$$N = c^x$$

ist nach Kap. 2.3 die Zahl N der Potenzwert, c die Basis und x der Exponent. Diese Potenzgleichung führt zur Definition des Logarithmus.

Der Logarithmus einer Zahl N (zur Basis c) ist der Exponent x , mit dem die Basis c potenziert werden muss, um die Zahl N zu erhalten. N wird dabei auch als Numerus bezeichnet.

$$x = \log_c N$$

In Worten: „ x ist der Logarithmus der Zahl N zur Basis c “.

So gilt z.B. für $N = 125$, $c = 5$ und $x = 3$:

$$125 = 5^3 \quad \Leftrightarrow \quad 3 = \log_5 125$$

Der Logarithmus der Zahl 125 zur Basis 5 beträgt also in diesem Beispiel 3. Bei stöchiometrischen Berechnungen verwendet man stets Logarithmen mit der Basis 10, die so genannten dekadischen oder *Briggschen* Logarithmen. Statt des allgemeinen Ausdrucks \log_{10} wird dann bei dieser Basis der spezielle Ausdruck \lg geschrieben. Im Folgenden werden nur noch die dekadischen Logarithmen verwendet, für die zunächst einige Beispiele angegeben werden. Die Ergebnisse gehen aus Kap. 2.3 hervor.

$$\begin{aligned} 1000 &= 10^3 & \Leftrightarrow & \lg 1000 = 3 \\ 100 &= 10^2 & \Leftrightarrow & \lg 100 = 2 \\ 10 &= 10^1 & \Leftrightarrow & \lg 10 = 1 \\ 1 &= 10^0 & \Leftrightarrow & \lg 1 = 0 \\ 0,1 &= 10^{-1} & \Leftrightarrow & \lg 0,1 = -1 \\ 0,01 &= 10^{-2} & \Leftrightarrow & \lg 0,01 = -2 \end{aligned}$$

usw.

Die Logarithmen ganzzahliger Potenzen von 10 lassen sich demnach ohne Schwierigkeiten angeben. Für die Ermittlung der Logarithmen von Potenzzahlen mit gebrochenen Exponenten benötigt man den Verlauf der logarithmischen Funktion $x = \lg 10^y$. Die Ergebnisse dieser Funktionsgleichung sind auf 4 oder 5 Dezimalstellen genau in einer so genannten Logarithmentafel tabelliert, wobei ihre dadurch vorgegebene Genauigkeit in den meisten Fällen völlig ausreicht. So gilt z.B. bei 4 Dezimalstellen:

$$1,9999 = 10^{0,3010} \quad \text{und damit gerundet:} \quad \lg 2 = 0,3010$$

Mit einem elektronischen Taschenrechner können die Logarithmen berechnet werden, wodurch dann mehr Dezimalstellen möglich sind. Deshalb wird in diesem Buch auf eine Logarithmentafel verzichtet. Es folgen einige Beispiele für Logarithmen von Potenzzahlen mit gebrochenen Exponenten. Generell enthalten hier und im Folgenden Logarithmen 4 Dezimalstellen.

$$\begin{aligned}5 &= 10^{0,6990} & \Leftrightarrow & \lg 5 = 0,6990 \\78 &= 10^{1,8921} & \Leftrightarrow & \lg 78 = 1,8921 \\124 &= 10^{2,0934} & \Leftrightarrow & \lg 124 = 2,0934 \\865 &= 10^{2,9370} & \Leftrightarrow & \lg 865 = 2,9370\end{aligned}$$

usw.

Der ganzzahlige Anteil des Logarithmus (im letzten Beispiel 2) wird als Kennziffer bezeichnet, der dezimale Anteil (im letzten Beispiel 0,9370) in der Gesamtheit als Mantisse.

Ist der Numerus eine Dezimalzahl, so ist der Logarithmus ebenfalls definiert, wie z.B.:

$$7,273 = 10^{0,8617} \quad \Leftrightarrow \quad \lg 7,273 = 0,8617$$

usw.

Aus den bisherigen Beispielen lassen sich bei den nachfolgenden Zahlenbereichen die Wertebereiche für den Logarithmus angeben.

| | | |
|-------------------------|-------------------|-----------------------|
| Zahlen von 0,01 bis 1 | \Leftrightarrow | Logarithmus: -2 bis 0 |
| Zahlen von 1 bis 10 | \Leftrightarrow | Logarithmus: 0 bis 1 |
| Zahlen von 10 bis 100 | \Leftrightarrow | Logarithmus: 1 bis 2 |
| Zahlen von 100 bis 1000 | \Leftrightarrow | Logarithmus: 2 bis 3 |

Mit der Definition des Logarithmus und mit den bekannten Regeln für das Multiplizieren, Dividieren, Potenzieren und Radizieren von Potenzzahlen (s. Kap. 2.3) leiten sich die Grundformeln für das logarithmische Rechnen ab.

- a) Der Logarithmus eines Produktes ist gleich der Summe der Logarithmen seiner Faktoren. Mit den einzelnen Faktoren p und q lautet diese Grundformel:

$$\lg(p \cdot q) = \lg p + \lg q$$

Dazu ein Beispiel für die Multiplikation zweier Potenzzahlen. Es gilt:

$$p \cdot q = 100 \cdot 1000 = 10^2 \cdot 10^3 = 10^{2+3} = 10^5 \quad \Leftrightarrow \quad \lg 10^5 = 5$$

Mit der Grundformel folgt ebenfalls:

$$\lg(100 \cdot 1000) = \lg(10^2 \cdot 10^3) = \lg 10^2 + \lg 10^3 = 2 + 3 = 5$$

Ein weiteres Beispiel:

$$\lg(3 \cdot 5) = 0,4771 + 0,6990 = 1,1761 \quad \Leftrightarrow \quad 10^{1,1761} = 15$$

b) Der Logarithmus eines Quotienten ist gleich der Differenz aus dem Logarithmus des Zählers und dem Logarithmus des Nenners.

$$\lg \frac{p}{q} = \lg p - \lg q$$

Dazu ein Beispiel für die Division zweier Potenzzahlen.

$$\frac{p}{q} = \frac{10000}{100} = \frac{10^4}{10^2} = 10^{4-2} = 10^2 \quad \Leftrightarrow \quad \lg 10^2 = 2$$

Mit der Grundformel folgt ebenfalls:

$$\lg \frac{10000}{100} = \lg \frac{10^4}{10^2} = \lg 10^4 - \lg 10^2 = 4 - 2 = 2$$

Im umgekehrten Fall der Division gilt:

$$\lg \frac{100}{10000} = \lg \frac{10^2}{10^4} = \lg 10^2 - \lg 10^4 = 2 - 4 = -2$$

Ein weiteres Beispiel zur Division:

$$\lg \frac{153}{9} = 2,1847 - 0,9542 = 1,2305 \quad \Leftrightarrow \quad 10^{1,2305} = 17$$

c) Der Logarithmus einer Potenzzahl ist gleich dem Produkt aus dem Exponenten und dem Logarithmus der Grundzahl.

$$\lg (p^q) = q \cdot \lg p$$

Dazu das Beispiel einer dekadischen Zahl.

$$\lg 10^3 = \lg (10 \cdot 100) = \lg 10 + \lg 100$$

↓

$$\lg 100 = \lg (10 \cdot 10) = \lg 10 + \lg 10$$

Damit ergibt sich insgesamt:

$$\lg 10^3 = \lg 10 + \lg 10 + \lg 10 = 3 \cdot \lg 10 = 3 \cdot 1 = 3$$

Ein weiteres Beispiel, bei dem die Anwendung der Grundformel schnell zum Ergebnis führt:

$$\lg 2^4 = 4 \cdot \lg 2 = 4 \cdot 0,3010 = 1,2040$$

d) Der Logarithmus des Wertes einer Wurzel ist gleich dem Produkt aus dem Kehrwert des Exponenten der Wurzel und dem Logarithmus des Radikanden.

$$\lg \sqrt[q]{p} = \frac{1}{q} \cdot \lg p$$

Da nach Kap. 2.3 die Gleichung

$${}^q\sqrt{p} = p^{\frac{1}{q}}$$

gilt, folgt die Grundformel für den Logarithmus des Wertes einer Wurzel damit aus der Grundformel für den Logarithmus einer Potenzzahl (c).

$$\lg(p^{\frac{1}{q}}) = \frac{1}{q} \cdot \lg p$$

Zunächst wieder ein Beispiel mit einer dekadischen Zahl.

$${}^4\sqrt{p} = {}^4\sqrt{10000} = {}^4\sqrt{10^4} = (10^4)^{\frac{1}{4}} = 10 \quad \Leftrightarrow \quad \lg 10 = 1$$

Und mit der Grundformel folgt ebenfalls:

$$\lg {}^4\sqrt{10000} = \frac{1}{4} \cdot \lg 10^4 = \frac{1}{4} \cdot 4 = 1$$

Dazu ein weiteres Beispiel.

$$\lg {}^3\sqrt{127} = \frac{1}{3} \cdot \lg 127 = \frac{1}{3} \cdot 2,1038 = 0,7013$$

Aus diesen Grundformeln des logarithmischen Rechnens ergeben sich einfache Zusammenhänge zwischen den Logarithmen. Ausgangspunkt der Betrachtungen sei hier die folgende Potenzgleichung:

$$3 = 10^{0,4771} \quad \Leftrightarrow \quad \lg 3 = 0,4771$$

Nach der Produktformel gilt weiterhin:

$$\lg 30 = \lg(3 \cdot 10) = \lg 3 + \lg 10 = 0,4771 + 1 = 1,4771$$

$$\lg 300 = \lg(3 \cdot 100) = \lg 3 + \lg 100 = 0,4771 + 2 = 2,4771$$

$$\lg 3000 = \lg(3 \cdot 1000) = \lg 3 + \lg 1000 = 0,4771 + 3 = 3,4771$$

usw.

Nach der Divisionsformel gilt:

$$\lg 0,3 = \lg \frac{3}{10} = \lg 3 - \lg 10 = 0,4771 - 1 = -0,5229$$

$$\lg 0,03 = \lg \frac{3}{100} = \lg 3 - \lg 100 = 0,4771 - 2 = -1,5229$$

$$\lg 0,003 = \lg \frac{3}{1000} = \lg 3 - \lg 1000 = 0,4771 - 3 = -2,5229$$

usw.

Diese Ergebnisse zeigen:

- Der Logarithmus einer Zahl lässt sich auf die beschriebene Weise in seine Mantisse und eine ganze Zahl zerlegen, z.B.:

$$\lg 0,04 = -1,3979 = 0,6021 - 2$$

Ist der Numerus > 1 , so sind der Logarithmus und diese ganze Zahl beide positiv, und zugleich ist die ganze Zahl identisch mit der Kennziffer. Ist der Numerus < 1 , so sind der Logarithmus und die ganze Zahl beide negativ, aber zugleich ist der Absolutwert dieser Zahl um 1 größer als die Kennziffer.

- Zahlen, die aus einer gegebenen Zahl durch Multiplikation oder Division mit 10^n ($n = 1, 2, 3, \dots$) hervorgehen, haben Logarithmen mit gleicher Mantisse. Dazu müssen aber die negativen Logarithmen in Form der Differenz zwischen der Mantisse und einer ganzen Zahl dargestellt werden.
- Hat die Kennziffer eines Logarithmus den Wert $+m$, so besitzt der zugehörige Numerus $m + 1$ Stellen vor dem Komma. Hat die Kennziffer den Wert $-m$ hat, so besitzt der Numerus nach dem Komma m Nullen vor der ersten von Null abweichenden Ziffer.

Abschließend noch weitere Beispiele zu den Grundformeln.

$$(a) \quad \lg(36 \cdot 274) = 1,5563 + 2,4378 = \mathbf{3,9941} \Leftrightarrow 10^{3,9941} = 9864$$

$$(b) \quad \lg(23 \cdot 0,0563) = 1,3617 + (-1,2495) = \mathbf{0,1122}$$

$$(c) \quad \lg \frac{0,0721}{0,2954} = -1,1421 - (-0,5296) = -\mathbf{0,6125}$$

$$(d) \quad \lg \frac{0,56 \cdot 4,21}{0,66} = -0,2518 + 0,6243 - (-0,1805) = \mathbf{0,5530}$$

$$(e) \quad \lg (13^{4,38}) = 4,38 \cdot \lg 13 = 4,38 \cdot 1,1139 = \mathbf{4,8789}$$

2.5 Zufällige Fehler und Präzision

Bei einer mehrmaligen, stets auf gleiche Art und Weise durchgeführten, quantitativen Bestimmung (Wiederholbestimmung) eines Stoffes erhält man zumeist mehr oder weniger voneinander abweichende Einzelergebnisse, sie streuen. So ergeben sich z.B. bei der wiederholten Titration einer Analysenlösung verschiedene Ergebnisse, obwohl dabei immer gleich große Volumina eingesetzt wurden und die analytischen Bestimmungen alle vermeintlich identisch durchgeführt wurden. In diesem Zusammenhang spricht man von den unvermeidbaren *zufälligen Fehlern* und versteht darunter Schwankungen der Waage, Schwankungen des Analysengerätes, Ablesefehler, Dosierfehler und weitere Fehlerursachen. Diese zum Teil geringen Ungenauigkeiten bilden in der Summe den zufälligen Gesamtfehler, wodurch jedes Analyseergebnis prinzipiell fehlerbehaftet wird.

Die zufälligen Fehler beeinflussen die *Präzision* eines Analyseergebnisses. Je größer dabei der sich ergebende zufällige Gesamtfehler ist, desto unpräziser ist das Analyseergebnis und umgekehrt.

Zwar lassen sich diese zufälligen Fehler minimieren, indem jeder Schritt des angewendeten Analysenverfahrens eingehend untersucht und entsprechend optimiert wird. Trotzdem bleiben sie erhalten, und seien sie auch noch so klein. Ein völlig fehlerfreies Analyseergebnis ist deswegen nicht möglich. Die zufälligen Fehler lassen sich aber statistisch erfassen und können somit quantifiziert werden.

Im Gegensatz zu den zufälligen Fehlern sind die *systematischen Fehler* grundsätzlich vermeidbar. Sie sind methodisch bedingt und beeinflussen die Richtigkeit der Ergebnisse stets im gleichen Sinne. Dadurch fällt ein Analysenergebnis je nach Richtung der systematischen Fehler höher oder niedriger aus, als dem tatsächlichen Gehalt an einem Stoff entspricht, es wird folglich falsch. So entsteht ein systematischer Fehler z.B. dadurch, dass eine Standardlösung nicht richtig angesetzt worden ist, auf die man sich dann bei jeder analytischen Auswertung bezieht. Die Ursache dafür können auch verunreinigte Reagenzien sein. Oder die Berechnung einer Standardlösung wird falsch und damit ebenfalls die Basis für die Auswertung. Weiterhin führen generell chemisch verunreinigte Proben oder Probenahmegefäße häufig zu einer zu hohen Konzentration. Man spricht dann von einer Kontamination der Proben, wodurch ebenfalls ein systematischer Fehler entsteht. Eine Möglichkeit, einen fraglichen Gehalt bei Vorliegen eines systematischen Fehlers trotzdem richtig zu bestimmen, ist das analytische Verfahren der *Standardaddition* (Aufstockverfahren).

Während also wegen der zufälligen Fehler eine punktgenaue Angabe des Analysenergebnisses nicht möglich ist und das Ergebnis dadurch - quantifizierbar - unsicher wird, sorgen systematische Fehler dafür, dass es falsch wird. Wenn ein unerkannter systematischer Fehler vorliegt, kann das Analysenergebnis nie richtig werden. Die zufälligen Fehler beeinflussen die Präzision eines Analysenergebnisses, die systematischen Fehler dessen Richtigkeit. Die systematischen Fehler können aber statistisch nicht erfasst werden, da sie keiner Gesetzmäßigkeit folgen.

2.5.1 Arithmetischer Mittelwert

Eine Messreihe besteht aus mehreren Einzelwerten. Dies können Messwerte oder daraus abgeleitete Analysenergebnisse sein. Dabei resultieren alle Einzelwerte aus identischen Analysenproben. So sind in Gas- oder Feststoffproben die zur Analyse eingesetzten Massen stets gleich, und bei Analysenlösungen sind die erhaltenen Einzelwerte stets der gleichen Konzentration des betreffenden Stoffes zuzuordnen. Die im vorigen Abschnitt betrachteten Einzelergebnisse stellen also Einzelwerte einer Messreihe dar.

Die Einzelwerte einer Messreihe streuen wegen der zufälligen Fehler um den so genannten *wahren Wert*, worunter der tatsächlich vorliegende Gehalt eines Analyten verstanden wird.

Wegen der Streuung bleibt dieser wahre Wert letztlich unbekannt. Denn auch nach einer Optimierung des gesamten Analysenverfahrens kann man sich diesem wahren Wert nur annähern. Eine gute praktische Näherung für den wahren Wert ist der *arithmetische Mittelwert* \bar{x} (gelesen: „x-quer“), der aus den Einzelwerten einer Messreihe berechnet wird. Besteht nach Durchführung von n Wiederholbestimmungen, wobei n wegen der statistischen Aussage von \bar{x} nicht zu klein sein sollte, die erhaltene Messreihe aus n Einzelwerten $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$, dann folgt für den arithmetischen Mittelwert:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (2.1)$$

Damit dieser arithmetische Mittelwert, in dem alle n Einzelwerte berücksichtigt werden, aussagefähig ist, dürfen in die Mittelwertbildung nur Einzelwerte einbezogen werden, die mit demselben Analysenverfahren ermittelt worden sind. Weiterhin darf dabei kein Einzelwert, der einem zu hoch oder zu niedrig erscheint, weggelassen werden. Andererseits muss aber ein definitiv als *Ausreißer* erkannter Einzelwert vor der Mittelwertbildung aus dem Datenmaterial entfernt werden. Denn nur in dem Fall wird dann die Messreihe durch ihren Mittelwert repräsentiert. Aus diesem Grund darf in der Messreihe auch kein *Trend* vorliegen. Die Messreihe muss also ausreißer- und trendfrei sein. Dies lässt sich anhand der Einzelwerte statistisch prüfen, Näheres darüber findet sich in den Lehrbüchern der statistischen Analytik. Durch Wiederholbestimmungen und die Angabe eines aus den Einzelergebnissen berechneten arithmetischen Mittelwertes kann also die Aussagekraft einer Analyse erhöht werden. Bei einem arithmetischen Mittelwert sollte aber zusätzlich zum Analysenergebnis immer mit angegeben werden, aus wie viel Einzelergebnissen dieser Mittelwert gebildet worden ist.

Beispiel 2.1

Bei einer titrimetrischen Analyse eines Grundwassers wird aus Sicherheitsgründen eine Vierfachbestimmung ($n = 4$) durchgeführt, dabei werden von der Maßlösung folgende Volumina verbraucht: 12,62 ml, 12,69 ml, 12,65 ml und 12,56 ml. Für die ausreißer- und trendfreie Messreihe ergibt sich mit Gl. (2.1) als arithmetischer Mittelwert:

$$\bar{x} = \frac{12,62 \text{ ml} + 12,69 \text{ ml} + 12,65 \text{ ml} + 12,56 \text{ ml}}{4} = 12,63 \text{ ml}$$

2.5.2 Standardabweichung

Die zufälligen Fehler eines Analysenverfahrens können in ihrer Gesamtheit durch die *Standardabweichung* einer Messreihe erfasst werden. Je weiter in einer Messreihe ein Einzelwert vom arithmetischen Mittelwert \bar{x} aller Einzelwerte entfernt ist, umso mehr streut folglich dieser Einzelwert. Demnach ist die Differenz zwischen einem Einzelwert und dem arithmetischen Mittelwert aller Einzelwerte ein Maß für die Streuung des betreffenden Einzelwertes in der vorliegenden Messreihe. Die Streuung der gesamten Messreihe, die also aus n Einzelwerten x_i besteht, wird durch die Standardabweichung s beschrieben, die nach Gl. (2.2) berechnet wird. Diese Standardabweichung gibt die Präzision einer Messreihe wieder. Sie ist abhängig von der Anzahl der Einzelwerte und beschreibt die Streuung umso besser, je mehr Einzelwerte zu ihrer Berechnung vorliegen.

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (2.2)$$

Nach dieser Gleichung kann bei der Summenbildung innerhalb der Messreihe die Reihenfolge der Einzelwerte vertauscht werden, ohne dass sich dadurch etwas am Wert der Standardabweichung ändert. Auch bei der Standardabweichung sollte wie beim arithmetischen Mittelwert zusätzlich immer angegeben werden, aus wie viel Einzelwerten sie berechnet wurde. Aus Gl. (2.2) ist ersichtlich, dass ihre Einheit identisch ist mit der Einheit der jeweiligen Einzelwerte. Das Quadrat der Standardabweichung s^2 wird als *Varianz* bezeichnet. Weil die berechnete Standardabweichung - wegen der zufälligen Fehler der Einzelwerte - selbst eine Zufallsgröße ist, wird man bei Wiederholung der gesamten Messreihe stets mehr oder weniger unterschiedliche Zahlenwerte für s erhalten. Erst bei theoretisch unendlich vielen Einzelwerten erhält man die *wahre Standardabweichung* σ , die eine Naturkonstante ist und das jeweilige Analysenverfahren kennzeichnet.

Beispiel 2.2

In einem Untersuchungslabor werden bei der Analyse eines industriellen Abwassers in einer Fünffachbestimmung ($n = 5$) die folgenden Konzentrationen an Blei festgestellt: 0,2874 mg/l, 0,2891 mg/l, 0,2949 mg/l, 0,2793 mg/l und 0,2821 mg/l. Mit dem daraus berechneten arithmetischen Mittelwert $\bar{x} = 0,2866$ mg/l folgt für die Standardabweichung dieser Messreihe nach Gl. (2.2):

$$s = \sqrt{\frac{(0,0008)^2 + (0,0025)^2 + (0,0083)^2 + (-0,0073)^2 + (-0,0045)^2}{5 - 1}} \text{ mg/l}$$

$$\Rightarrow s = 0,0061 \text{ mg/l}$$

Anmerkung: In der Praxis ist die Angabe der Einheit mg/l anstatt $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ üblich.

Die Differenz zwischen dem größten Einzelwert x_{\max} und dem kleinsten Einzelwert x_{\min} einer Messreihe wird als deren Spannweite R bezeichnet.

$$R = x_{\max} - x_{\min}$$

Mit der Spannweite gewinnt man einfach und schnell eine Aussage über die Streuung einer Messreihe, allerdings sollte dabei die Anzahl der Einzelwerte nicht zu groß sein. Bei zwei Einzelwerten ($n = 2$) wird die Streuung naturgemäß durch die Spannweite vollständig beschrieben. Aber mit steigender Anzahl von n wird ihre Aussage immer geringer, da bei der Spannweite nur die beiden Extremwerte berücksichtigt werden. Es gibt verschiedene Möglichkeiten, bei Kenntnis einer Spannweite die Standardabweichung abzuschätzen.

Die Standardabweichung ist ein wichtiges Kriterium zur Beurteilung von Ringversuchen. Dabei wird bei der festgelegten mehrfachen Wiederholung einer bestimmten Analyse die von einem Teilnehmerlabor erreichte Präzision als Wiederholstandardabweichung bezeichnet. Aus sämtlichen erhaltenen ausreißerfreien Einzelergebnissen aller Teilnehmerlabors eines Ringversuchs wird anschließend die Vergleichsstandardabweichung berechnet, wodurch die allen Teilnehmerlabors gemeinsame durchschnittliche Präzision beschrieben wird. Sie dient damit zur Kennzeichnung der Qualität eines Analysenverfahrens.

2.5.3 Relative Standardabweichung

Die Standardabweichung einer Messreihe ist als Kennzeichen für die Summe aus allen zufälligen Fehlern ein absolutes Streuungsmaß. Aber ohne eine ausreichende Erfahrung z.B. auf dem jeweiligen Konzentrationsniveau oder ohne spezielle Vorgaben für die Präzision fehlt für die Beurteilung einer Standardabweichung letztlich der Bezugspunkt. Eine Größe, die jedoch sofort etwas über die Präzision des angewendeten Analysenverfah-

rens aussagt, ist die *relative Standardabweichung* s_{rel} , die häufig auch als *Variationskoeffizient* bezeichnet wird. Ihre Angabe erfolgt zumeist in Prozent. Für diese Größe gilt:

$$s_{\text{rel}} = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 \% \quad (2.3)$$

Beispiel 2.3

Mit den in Beispiel 2.2 angegebenen Analysenergebnissen berechnet sich die relative Standardabweichung zu:

$$s_{\text{rel}} = 2,128 \%$$

Ob die bei dieser Analyse erhaltene relative Präzision von gut 2 Prozent vom Analytiker akzeptiert werden kann, hängt dann im Rahmen der praktischen Labortätigkeit, wenn keine speziellen Vorgaben vorliegen sollten, u.a. von der analytischen Problemstellung ab.

3 Stöchiometrische Grundbegriffe

3.1 Atome

Grundlage für jede stöchiometrische Berechnung ist die atomare Struktur der Materie. Für die Atome gilt in dem Zusammenhang die nachfolgende Definition.

Atome sind die kleinsten, mit chemischen und/oder normalen physikalischen Mitteln nicht mehr teilbaren Bausteine der Materie. Erst mit hohem Energieaufwand, wie er z.B. in einem Kernreaktor möglich ist, lassen sie sich durch Kernreaktionen weiter teilen.

Viele gleichartige Atome bilden in ihrer Gesamtheit ein chemisches Element. So besteht das Element Kohlenstoff nur aus Kohlenstoffatomen oder das Element Natrium nur aus Natriumatomen. Der biatomare Aufbau einiger Elemente wird hierbei nicht betrachtet. Beispielsweise sind die bei Normalbedingungen gasförmigen Elemente Chlor oder Sauerstoff fast ausschließlich aus Einheiten aufgebaut, die aus zwei Atomen bestehen. Man spricht in diesem Zusammenhang von Elementverbindungen, der Begriff der Verbindung wird in Kap. 3.2 erklärt. Die Atome werden außer durch ihren Namen auch durch ihre Elementsymbole gekennzeichnet, sie sind in Tabelle A 2 im Anhang aufgeführt. So steht etwa das Symbol Fe für das Element Eisen oder das Symbol H für das Element Wasserstoff.

3.2 Molekularformel

Eine chemische Verbindung ist aus vielen gleichartigen *Molekülen* aufgebaut. Ein Molekül besteht seinerseits aus einer bestimmten Anzahl von

Atomen der an der Verbindung beteiligten Elemente, die durch die Kräfte der chemischen Bindung miteinander verbunden sind.

Ein Molekül ist der kleinste Baustein einer chemischen Verbindung, die aus vielen gleichartigen Molekülen besteht.

Ein Molekül wird durch seine *Molekularformel* dargestellt, die Art und Anzahl der miteinander verbundenen Atome wiedergibt. Das Atom wird darin durch sein Elementsymbol gekennzeichnet. Die Angabe der Anzahl der Atome eines Moleküls erfolgt mit einem (fast immer) ganzzahligen Index, wobei der Index 1 weggelassen wird. So besagt beispielsweise die Formel H_2O , dass ein Molekül der Verbindung Wasser aus zwei Atomen Wasserstoff und einem Atom Sauerstoff besteht. Oder die Formel HCl bedeutet, dass ein Molekül der Verbindung Chlorwasserstoff aus einem Atom Wasserstoff und einem Atom Chlor gebildet wird. Der Index 1 wird hierbei, wie gesagt, weggelassen. Weitere Beispiele für Molekularformeln enthalten die folgenden Seiten. Dabei können an einem Molekül auch mehr als zwei Elemente beteiligt sein, wie z.B. im Fall der Schwefelsäure mit der Molekularformel H_2SO_4 . Durch die Molekularformel wird nicht nur ein Molekül der betreffenden Verbindung gekennzeichnet, sondern auch die Verbindung selbst.

Die Anzahl der gebundenen Atome kann variieren. So geht Phosphor mit Chlor z.B. sowohl die Verbindung Phosphortrichlorid (PCl_3) als auch die Verbindung Phosphorpentachlorid (PCl_5) ein. In den Molekülen einer einzigen reinen chemischen Verbindung liegt aber zwischen den verbundenen Atomen ein konstantes Atomverhältnis und damit auch ein konstantes Massenverhältnis vor. Beispielsweise besteht in der Verbindung Ammoniak jedes Molekül NH_3 stets aus einem Atom Stickstoff (N) und drei Atomen Wasserstoff (H). Nach diesem *Gesetz der konstanten Proportionen* enthält demnach eine bestimmte chemische Verbindung die in ihr gebundenen Elemente immer in einem konstanten Massenverhältnis, das so charakteristisch für die jeweilige Verbindung ist. Bei Ionenverbindungen, in denen die chemische Bindung durch die gegenseitige elektrostatische Anziehung von Kationen und Anionen zustande kommt, spricht man statt von Molekülen von Formeleinheiten. Z.B. besteht beim Magnesiumfluorid die Formeleinheit MgF_2 aus einem Mg^{2+} -Kation und zwei F^- -Anionen.

3.3 Chemische Reaktionsgleichung

Wenn in einer vorliegenden Materiemenge eine *chemische Reaktion* abläuft, so wird dadurch diese Materie chemisch umgewandelt. Dabei bleibt aber die Gesamtmasse der Materie nach dem *Gesetz von der Erhaltung der Masse* stets erhalten. Durch die Umwandlung der Materie entstehen neue chemische Verbindungen, und die betreffende chemische Gleichung oder chemische Reaktionsgleichung beschreibt, welche Stoffe reagieren und in welchem Mengenverhältnis sie reagieren. Auf der Grundlage der Reaktionsgleichung lassen sich die Stoffumwandlungen, wie später gezeigt wird, quantitativ berechnen. Der Verlauf einer Reaktion kann durch Temperatur, Druck oder durch Verwendung eines speziell geeigneten Katalysators beeinflusst werden.

Die Reaktion erfolgt in der vorliegenden Materiemenge zwischen den Atomen, Molekülen oder Ionen, weshalb diese Teilchen auch in der entsprechenden Reaktionsgleichung stehen. In der Reaktionsgleichung wird die Anzahl der jeweiligen Reaktionsteilnehmer durch ihre so genannten *Reaktionskoeffizienten* ν berücksichtigt, wobei der Koeffizient 1 im Allgemeinen weggelassen wird. Auf der linken Seite eines Reaktionspfeils stehen die *Reaktanten* (Ausgangsstoffe oder Edukte), auf der rechten Seite die *Reaktionsprodukte* (Endstoffe oder einfach Produkte). Dabei zeigt der Reaktionspfeil stets in Richtung auf die Produkte.

In einer chemischen Reaktion können die Atome weder entstehen noch verschwinden, aber ihr Bindungszustand ändert sich. Demzufolge muss also die Gesamtzahl der Atome für Reaktant- und Produktseite, unabhängig von ihrem Bindungszustand, jeweils gleich groß sein, da ja die Gesamtmasse bei einer Reaktion erhalten bleibt. Im Folgenden wird ein Beispiel für eine Reaktionsgleichung angegeben.



Diese Reaktionsgleichung bedeutet, dass sich bei der Reaktion immer 4 Moleküle Ammoniak mit 5 Molekülen Sauerstoff zu 4 Molekülen Stickstoffoxid und 6 Molekülen Wasser umsetzen. Je nach der chemischen Reaktion können auf der Reaktant- und Produktseite auch weniger oder mehr chemische Stoffe stehen, wie beispielsweise:

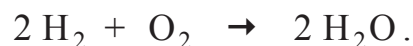


Eine chemische Reaktionsgleichung beschreibt den kleinstmöglichen Umsatz, weswegen in ihr die geringste mögliche Anzahl von Atomen, Molekülen oder Formeleinheiten steht. Dadurch nehmen die Reaktionskoeffizienten einen möglichst niedrigen, normalerweise ganzzahligen, Wert an.

So wird etwa die Umsetzung der beiden molekular vorliegenden Elemente Wasserstoff und Sauerstoff nicht durch die Gleichung



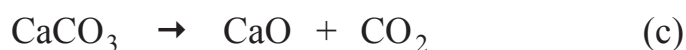
beschrieben, sondern durch Reaktionsgleichung



In diesem Beispiel ist also bei den Reaktionskoeffizienten der Faktor 2 nicht zulässig, weil eine chemische Reaktionsgleichung immer nur den kleinstmöglichen Umsatz beschreibt.

Eine chemische Reaktionsgleichung besagt aber nicht, dass die jeweilige Umsetzung im Sinne des Pfeils vollständig verlaufen muss. Denn viele Reaktionen enden in einem Gleichgewichtszustand, in dem dann sowohl Reaktanten als auch Produkte in einem bestimmten Mengenverhältnis nebeneinander vorliegen. Um dies zum Ausdruck zu bringen, wird eine unvollständige Reaktion in der Reaktionsgleichung häufig durch einen Doppelpfeil (\rightleftharpoons) gekennzeichnet. In diesem Buch wird aber in Reaktionsgleichungen, unabhängig vom Ausmaß der jeweiligen Umsetzung, in den meisten Fällen nur ein einfacher Reaktionspfeil gesetzt, der nach rechts zeigt. Der bei einer chemischen Reaktion erreichte Gleichgewichtszustand wird quantitativ durch das *Massenwirkungsgesetz* (MWG) beschrieben, das in Kapitel 6.1 behandelt wird. Aus einer Reaktionsgleichung allein lässt sich nur entnehmen, **wie** die Reaktanten reagieren, **wenn** sie reagieren. Die Vollständigkeit der Reaktion lässt sich dadurch nicht beurteilen.

Bei der Bildung einer chemischen Verbindung entstehen als Folge einer Reaktion Moleküle, die ihrerseits aus Atomen aufgebaut sind. Dabei können aber die Reaktionswege, die zu diesen Molekülen führen, durchaus verschieden sein. Moleküle können entstehen, indem sich die zugrunde liegenden Atome zusammenlagern (a), oder sie können durch Umsetzung von anderen Molekülen gebildet werden (b). Moleküle können auch zerfallen, und bei dem Zerfall können wieder Atome und/oder andere Moleküle entstehen (c).



Stets gelten dabei die Gesetze der chemischen Bindung. Das systematische Aufstellen und Auswerten von Reaktionsgleichungen ist durch die Anwendung von *Stoffmengenrelationen* möglich und wird in den entsprechenden Kapiteln behandelt. Bei einer Redoxreaktion ändert sich als Folge der Umsetzung der Oxidationszustand der Reaktionsteilnehmer. Aus dem Grund können Redoxgleichungen, zumal wenn sie einen komplizierteren Reaktionsverlauf beschreiben, besser unter Anwendung eines speziellen Formalismus hergeleitet werden, der auf dieser Änderung beruht. Dabei werden nach bestimmten Regeln zunächst Teilgleichungen für die Oxidation und die Reduktion aufgestellt, die dann zur gesamten Redoxgleichung addiert werden können (s. hierzu Kap. 8.3).

Da bei einer Reaktionsgleichung sowohl die Reaktanten als auch die Produkte bekannt sein müssen, lassen sich die Reaktionskoeffizienten der Reaktionsteilnehmer häufig durch eine einfache Bilanzierung ermitteln. Das gilt auch für relativ überschaubare Redoxgleichungen. Denn nach dem oben Gesagten ist bei jeder chemischen Reaktion die Anzahl der Atome eines Elementes auf beiden Seiten des Reaktionspfeils gleich, unabhängig von ihrem Bindungszustand. Demnach muss die Stoffbilanz für eine Reaktionsgleichung stets ausgeglichen sein. In den nachfolgenden Beispielen wird diese Methode der Stoffbilanz schrittweise durchgeführt. Dabei wird mit einem für die Bilanzierung geeigneten Element begonnen. Dieses sollte aber nicht der Sauerstoff oder der Wasserstoff sein. Erst mit dem letzten Schritt der Bilanzierung hat der Reaktionspfeil dann die Bedeutung eines Gleichheitszeichens.

Beispiel 3.1

Bei der Reaktion von Phosphorpentoxid (P_2O_5) mit Wasser (H_2O) entsteht Phosphorsäure (H_3PO_4). Wie lautet die Reaktionsgleichung?

Lösung:

1. Schritt: Zunächst wird für die Reaktion die Grundgleichung aufgestellt, die nur die Reaktanten und die Reaktionsprodukte enthält. Die stöchiometrischen Koeffizienten werden dabei noch nicht berücksichtigt.



2. Schritt: Weil auf der Reaktantseite durch das Molekül P_2O_5 2 gebundene Atome P vorhanden sind, müssen auf der Produktseite auch 2 Moleküle H_3PO_4 gebildet werden. Damit ist die Anzahl der Phosphor-Atome auf beiden Seiten des Reaktionspfeils, unabhängig von der Bindungsform, gleich geworden.



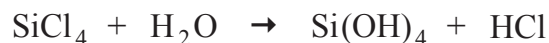
3. Schritt: Für die beiden Moleküle H_3PO_4 werden dadurch auf der Reaktantseite 6 Atome H benötigt, die von drei Molekülen H_2O geliefert werden. Damit stehen jetzt auf der Reaktantseite zugleich insgesamt 8 Atome O zur Verfügung, so dass auch die Sauerstoffbilanz ausgeglichen ist. Da die Stoffbilanz insgesamt ebenfalls ausgeglichen ist, lautet die endgültige Reaktionsgleichung damit:

**Beispiel 3.2**

Die Verbindung Siliciumtetrachlorid (SiCl_4) reagiert an feuchter Luft zu Orthokieselsäure ($\text{Si}(\text{OH})_4$) und Chlorwasserstoff (HCl). Nach welcher chemischen Gleichung läuft diese Reaktion ab?

Lösung:

1. Schritt: Zunächst wird für diese Reaktion wieder die Grundgleichung aufgestellt.



2. Schritt: Die Bilanzierung kann danach mit Si oder mit Cl begonnen werden. Da die Bilanz des Siliciums aber bereits ausgeglichen ist, wird mit dem Element Cl begonnen. Auf der Reaktantseite sind in dem Molekül SiCl_4 4 Atome Cl vorhanden, also müssen auf der Produktseite auch 4 Moleküle HCl entstehen.



3. Schritt: Für diese 4 Moleküle HCl werden auf der Produktseite gemeinsam mit der Orthokieselsäure insgesamt 8 Atome H benötigt, die auf der Reaktantseite von 4 Molekülen H_2O geliefert werden. Dadurch wird zugleich die Sauerstoffbilanz ausgeglichen, denn auf beiden Seiten des Reaktionspfeils sind jetzt 4 Atome O vorhanden. Da die Stoffbilanz auf diese Weise insgesamt ausgeglichen ist, lautet damit die endgültige Reaktionsgleichung:



Beispiel 3.3

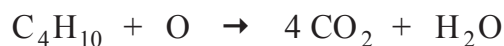
Nach welcher Reaktionsgleichung verbrennt Butan (C_4H_{10}) in einem Sauerstoffstrom vollständig zu Kohlenstoffdioxid (CO_2) und Wasser (H_2O)?

Lösung:

1. Schritt: Die Grundgleichung für diese Reaktion lautet:



2. Schritt: Da auf der Reaktantseite im Molekül des Butans 4 Atome C vorhanden sind, entstehen daraus bei der Verbrennung 4 Moleküle CO_2 .



3. Schritt: Andererseits müssen die 10 Atome H des Butans auf der Produktseite als Wasser gebunden werden, es werden also auch 5 Wassermoleküle gebildet.



4. Schritt: Insgesamt werden demnach für diese Verbrennung des Gases Butan 13 Atome O benötigt.



5. Schritt: Da das Element Sauerstoff fast ausschließlich molekular auftritt, muss noch die gesamte Reaktionsgleichung des 4. Schrittes mit dem Faktor 2 multipliziert werden. Damit lautet dann die vollständige Reaktionsgleichung:



Beispiel 3.4

Bei der Aufbereitung oxydischer Erze des Bismuts (Bi_2O_3) kann durch eine Reduktion mit Koks (C) elementares Bismut (Bi) hergestellt werden. Außerdem entsteht dabei noch Kohlenstoffdioxid (CO_2). Wie lautet die chemische Reaktionsgleichung?

Lösung:

1. Schritt: Ausgangspunkt für diese Umsetzung ist die nachfolgende Grundgleichung.



2. Schritt: Die Bilanzierung ließe sich jetzt mit Bi oder mit C beginnen. Da aber die Bilanz des Kohlenstoffs bereits ausgeglichen ist, wird mit dem Metall Bi begonnen. Weil auf der Reaktantseite im Bi_2O_3 2 Atome Bi vorhanden sind, müssen daher auf der Produktseite ebenfalls 2 Atome Bi gebildet werden.



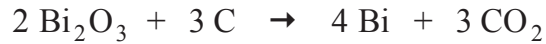
3. Schritt: Aus dem Sauerstoffgehalt des Bi_2O_3 entsteht CO_2 , folglich müssen aus den 3 Atomen O rechnerisch 1,5 CO_2 gebildet werden.



4. Schritt: Damit werden auf der Reaktantseite auch 1,5 Atome C benötigt.



5. Schritt: Weil es üblich und chemisch sinnvoll ist, gebrochene Reaktionskoeffizienten zu vermeiden, wird diese Gleichung am Schluss noch mit dem Faktor 2 multipliziert. Somit lautet die endgültige Reaktionsgleichung:



Beispiel 3.5

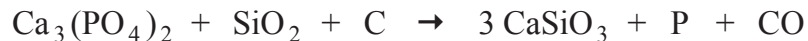
Eine Mischung, die aus Calciumphosphat ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), Quarzsand (SiO_2) und Koks (C) besteht, wird im Elektroofen auf über 1000 °C erhitzt. Dabei erhält man weißen Phosphor. Daneben werden noch Calciumsilikat (CaSiO_3) sowie Kohlenstoffmonoxid (CO) gebildet. Nach welcher Gleichung läuft die Reaktion ab?

Lösung:

1. Schritt: Zunächst wird wieder die Grundgleichung für diese Reaktion aufgestellt.



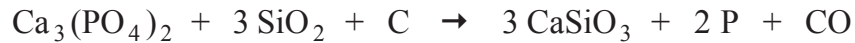
2. Schritt: Da die Stoffbilanz für Si und C in der Grundgleichung ausgeglichen ist, kann die Bilanzierung mit Ca oder mit P begonnen werden. Beide Wege führen zum selben Ziel. Hier soll mit Ca begonnen werden. Im Calciumphosphat sind 3 Atome Ca gebunden, also müssen daraus 3 Calciumsilikat entstehen.



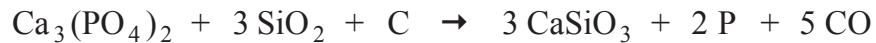
3. Schritt: Dadurch werden jetzt auf der Reaktantseite 3 Atome Si benötigt.



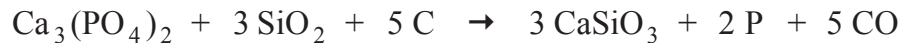
4. Schritt: Um die Stoffbilanz des Phosphors auszugleichen, müssen auf der Produktseite aus dem reagierenden Calciumphosphat 2 Atome Phosphor gebildet werden.



5. Schritt: Am Schluss wird noch die Sauerstoffbilanz ausgeglichen. Auf der Reaktantseite stehen insgesamt 14 Atome gebundener Sauerstoff zur Verfügung. Davon werden auf der Produktseite 9 Atome im entstandenen Calciumsilikat gebunden, so dass zur weiteren Bindung des Sauerstoffs außerdem 5 Moleküle Kohlenstoffmonoxid gebildet werden müssen.



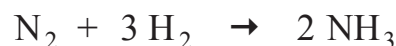
6. Schritt: Dadurch sind auf der Reaktantseite 5 Atome C erforderlich. Also lautet die vollständige Reaktionsgleichung für diese Umsetzung:



Wird der Verlauf einer Redoxreaktion komplizierter, dann empfiehlt es sich, zur Aufstellung der Redoxgleichung über Teilgleichungen zu gehen, welche die Änderungen der Oxidationszahlen berücksichtigen. Dies gilt besonders für Disproportionierungen und Symproportionierungen. Eine Disproportionierung ist eine Redoxreaktion, bei der ein reagierendes Element von einer mittleren Oxidationsstufe sowohl in eine höhere als auch in eine niedrigere Oxidationsstufe übergeht. Bei einer Symproportionierung entsteht durch die Redoxreaktion zwischen einer niedrigeren und einer höheren Oxidationsstufe desselben Elementes das jeweilige Element in einer einzigen mittleren Oxidationsstufe.

3.4 Stoffmenge

Wenn durch die Umsetzung von Wasserstoff und Stickstoff nach der Reaktionsgleichung



die Verbindung Ammoniak hergestellt werden soll, so stellt sich die Frage, wie sichergestellt werden kann, dass die dafür notwendigen Mengen der beiden reagierenden Elemente Wasserstoff und Stickstoff auch eingesetzt

werden. Eigentlich müsste man dazu in der Lage sein, die erforderliche Anzahl der miteinander reagierenden Moleküle abzählen zu können. Das Problem wäre gelöst, wenn bekannt wäre, wie viel Moleküle in einer bestimmten Stoffportion, z.B. in 0,6 g H₂, enthalten sind. Denn dann könnte man offensichtlich über die genaue Einwaage eines Stoffes auch seine Teilchenzahl bestimmen. Aus diesem Grund ist die Größe *Stoffmenge* geschaffen worden. Sie hat das Größensymbol n und wird in der Einheit Mol (großes M) mit dem Einheitenzeichen mol (kleines m) angegeben. Die Definition der Stoffmenge lautet:

1 mol ist diejenige Stoffmenge eines Systems, das aus ebenso vielen Einzelteilchen besteht, wie Atome in 0,012 kg des Kohlenstoffisotops ¹²C enthalten sind.

Dieser Stoffmengenbegriff bezieht sich auf ein System und gilt damit generell für eine bestimmte Anzahl von Teilchen. Dabei können die Einzelteilchen Atome, Moleküle, Ionen, Elektronen oder auch definierte funktionelle Gruppen bei organischen Verbindungen oder andere spezielle chemische Bindungen sein. Für die Stoffportion von 0,012 kg ¹²C folgt damit nach der Definition der Stoffmenge mit dem Größensymbol n die Größengleichung:

$$n(^{12}\text{C}) = 1 \text{ mol}$$

In Worten: „Die Stoffmenge von C-12 beträgt ein Mol.“

Der tausendste Teil von einem Mol ist das Millimol mit dem Einheitenzeichen mmol.

$$1 \text{ mmol} = 0,001 \text{ mol}$$

Dass die Stoffmenge 1 mol gerade als die Stoffportion von 0,012 kg des Kohlenstoffisotops ¹²C definiert wurde, hat historische Gründe. Mit dem Begriff der Stoffportion wird ein abgegrenzter Materiebereich (Festkörper, Flüssigkeit, Gas) eines Stoffes oder Stoffgemisches beschrieben, z.B. 126 g Eisen oder wie hier 0,012 kg des Kohlenstoffisotops ¹²C.

Diejenige Stoffportion eines beliebigen Stoffes, die der Stoffmenge von 1 mol entspricht, enthält also stets die gleiche Anzahl von Einzelteilchen. Abhängig davon, wie der betreffende Stoff vorliegt, können diese Einzelteilchen z.B. Atome oder Moleküle sein. So besteht etwa 1 mol atomarer Sauerstoff (O) aus ebenso vielen Einzelteilchen (hier Atome) wie 1 mol molekularer Sauerstoff (O₂), bei dem die Einzelteilchen also Moleküle sind. Die Größensymbole dieser beiden Stoffmengen lauten somit entsprechend $n(\text{O})$ bzw. $n(\text{O}_2)$. Durch Anwendung physikalischer Methoden hat *Avogadro* die Teilchenzahl in der Stoffmenge 1 mol bestimmt.

Die Teilchenzahl in der Stoffmenge 1 mol bezeichnet man als die *Avogadro-Konstante* N_A . Sie beträgt:

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

In Worten: „ N_A beträgt $6,022 \cdot 10^{23}$ Teilchen pro Mol.“

Damit lässt sich die Anzahl N der Teilchen auch generell in einer Stoffmenge n des Stoffes X, die von der Stoffmenge 1 mol abweicht, berechnen. Dafür gilt die Beziehung:

$$N(\text{X}) = N_A \cdot n(\text{X}) \quad (3.1)$$

Der genaue Wert von N_A beträgt zur Zeit $6,0221367 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$. Dies ist generell bei einer Berechnung der Teilchenzahl einer bestimmten Stoffportion zu berücksichtigen. Aus praktischen Gründen wird aber im vorliegenden Buch stets mit dem obigen abgerundeten Wert gerechnet.

In einer Reaktionsgleichung stellen die Reaktanten und Produkte zunächst Teilchen dar (s. Kap. 3.1), Atome, Moleküle oder bei Ionenverbindungen auch Formeleinheiten. So beschreibt etwa die nachfolgende Reaktionsgleichung die Umsetzung von Aluminiumoxid mit Chlorwasserstoff.



Diese Gleichung besagt, dass stets 1 Teilchen Al_2O_3 mit 6 Teilchen HCl reagiert. Da eine Reaktionsgleichung genauso für ein Vielfaches dieser Teilchenzahlen gelten muss, wobei nur das Verhältnis der Teilchenzahlen, in diesem Beispiel 1 : 6, konstant bleibt, stehen in Reaktionsgleichungen sowohl Teilchenzahlen als auch Stoffmengen. Denn nach Gl. (3.1) ist die vorliegende Anzahl der Teilchen über die Avogadro-Konstante mit der jeweiligen Stoffmenge verknüpft. Deswegen besagt die obige Reaktionsgleichung auch, dass 1 mol Al_2O_3 maximal 6 mol HCl binden kann. Oder dass z.B. 0,16 mol Al_2O_3 mit 0,96 mol HCl reagieren werden, wobei immer vorausgesetzt wird, dass dieser Umsatz vollständig ist. Unabhängig von den eingesetzten Stoffmengen der Reaktionsteilnehmer reagiert also stets 1 Teilchen Al_2O_3 mit 6 Teilchen HCl .

Beispiel 3.6

Wie viele Bleiatome enthält eine Stoffportion von 0,48 mol Blei?

Gesucht: $N(\text{Pb})$

Gegeben: $n(\text{Pb})$

Lösung:

$$N(\text{Pb}) = N_A \cdot n(\text{Pb}) = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot 0,48 \text{ mol} = 2,891 \cdot 10^{23}$$

Ergebnis:

Die Stoffportion Blei enthält $2,891 \cdot 10^{23}$ Bleiatome (Teilchen).

Anmerkung: Eine stöchiometrische Aufgabe sollte zunächst immer in Form von Größensymbolen formuliert und nach den Begriffen „Gesucht“ und „Gegeben“ unterteilt werden. Dadurch bekommt man Hinweise auf die zu verwendenden stöchiometrischen Formeln, was gerade bei umfangreicheren Aufgaben wichtig ist, und der Lösungsweg wird vorgezeichnet.

Beispiel 3.7

Eine Glasampulle, in die für präparative Zwecke gasförmiges Chlor abgeschmolzen wurde, enthält $2,5 \cdot 10^{20}$ Moleküle Chlor. Wie groß ist die Stoffmenge dieser Stoffportion? (Hinweis: Der Stoffmengenbegriff bezieht sich hier auf Moleküle als Einzelteilchen)

Gesucht: $n(\text{Cl}_2)$ Gegeben: $N(\text{Cl}_2)$

Lösung:

$$n(\text{Cl}_2) = \frac{N(\text{Cl}_2)}{N_A} = \frac{2,5 \cdot 10^{20}}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 0,415 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Ergebnis:

Die Glasampulle enthält 0,415 mmol molekulares Chlor.

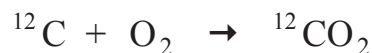
3.5 Molare Masse

Nach der Definition der Stoffmenge (s. Kap. 3.4) besteht eine Stoffportion von 12 g des Kohlenstoffisotops ^{12}C aus $6,022 \cdot 10^{23}$ Atomen, und sie enthält damit 1 mol dieses Stoffes. Generell wird für einen Stoff X die Masse der Stoffmenge 1 mol als seine *molare Masse* $M(\text{X})$ bezeichnet. Da X in diesem Fall das Kohlenstoffisotop ^{12}C bedeutet, gilt demnach für seine molare Masse die folgende Größengleichung:

$$M(^{12}\text{C}) = 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

In Worten: „Die molare Masse von C-12 beträgt 12 Gramm pro Mol.“

In einem Experiment werden jetzt 12 g des Kohlenstoffisotops ^{12}C mit reinem molekular vorliegendem Sauerstoff erhitzt und damit vollständig zu Kohlenstoffdioxid umgesetzt. Dafür lautet die Reaktionsgleichung:



Nach Beendigung dieser Reaktion wird ein Sauerstoffverbrauch von 31,9988 g gemessen. Da die Umsetzung vollständig verlaufen ist, muss also die Masse des verbrauchten molekularen Sauerstoffs gemäß der Reaktionsgleichung die gleiche Anzahl von Einzelteilchen (Moleküle) enthalten haben, wie in den 12 g ^{12}C Atome gewesen sind. Denn stets reagierte dabei ein Teilchen ^{12}C mit einem Teilchen O_2 zu einem Teilchen $^{12}\text{CO}_2$. Nach der Definition der Stoffmenge wurde somit 1 mol an molekularem Sauerstoff umgesetzt, es gilt: $n(\text{O}_2) = 1 \text{ mol}$. Seine molare Masse beträgt daher 31,9988 g, und die Größengleichung dafür lautet:

$$M(\text{O}_2) = 31,9988 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

In Worten: „Die molare Masse von O_2 beträgt 31,9988 Gramm pro Mol.“

Da die Masse $M(O_2) = 31,9988 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ definitionsgemäß der Stoffmenge $n(O_2) = 1 \text{ mol}$ entspricht, enthält sie nach *Avogadro* die Anzahl von $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ Molekülen. Trennt man in einem Gedankenexperiment jedes Molekül dieser Stoffportion in die beiden Atome auf, so werden dadurch aus den N_A Einzelteilchen (Moleküle) jetzt $2 N_A$ Einzelteilchen (Atome) gebildet. Aus 1 mol O_2 sind damit 2 mol O entstanden. Weil aber bei dieser Auftrennung die Gesamtmasse des Sauerstoffs erhalten geblieben ist, beträgt deswegen die molare Masse des atomar vorliegenden Sauerstoffs genau die Hälfte der molaren Masse des molekular vorliegenden Sauerstoffs. Also gilt:

$$M(O) = 0,5 \cdot 31,9988 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 15,9994 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Da der natürlich vorkommende Sauerstoff ein Gemisch aus den Isotopen mit den Massenzahlen 16, 17 und 18 darstellt, ergibt sich für die molare Masse $M(O)$ des atomaren Sauerstoffs ein Durchschnittswert, der sich nach der relativen Häufigkeit der genannten Isotope richtet. Deswegen beträgt die durchschnittliche molare Masse des natürlich vorkommenden (atomaren) Sauerstoffs auf vier Dezimalstellen genau $M(O) = 15,9994 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Durch die Anwendung verschiedener physikalisch-chemischer Methoden lassen sich auch die molaren Massen aller übrigen Elemente bestimmen. Sie sind für die praktisch wichtigen chemischen Elemente im Anhang dieses Buches in Tabelle A 2 ohne Angabe der Einheit aufgeführt.

In einem Gedankenexperiment wurden alle Moleküle (O_2) eines Mols molekular vorliegenden Sauerstoffs in ihre Atome (O) aufgetrennt. Damit konnte von der molaren Masse $M(O_2)$ der Elementverbindung auf die molare Masse $M(O)$ des Elementes Sauerstoff geschlossen werden. Daraus lässt sich aber gleichzeitig auch ersehen, dass umgekehrt die molare Masse einer beliebigen Verbindung durch Summenbildung aus den molaren Massen der Elementbestandteile der jeweiligen Verbindung gebildet werden kann.

Beispiel 3.8

Wie groß ist die molare Masse der Verbindung Eisen(III)-oxid?

Gesucht: $M(\text{Fe}_2\text{O}_3)$

Gegeben: $M(\text{Fe})$, $M(\text{O})$

Lösung:

$$\begin{aligned}M(\text{Fe}_2\text{O}_3) &= 2 M(\text{Fe}) + 3 M(\text{O}) \\&= 2 \cdot 55,845 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} + 3 \cdot 15,9994 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \\&= 159,688 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

Ergebnis:

Die molare Masse von Eisen(III)-oxid beträgt $159,688 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Beispiel 3.9

Welche molare Masse hat die Verbindung Calciumsulfat-Wasser (1/2)?

Gesucht: $M(\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O})$

Gegeben: $M(\text{Ca})$, $M(\text{S})$, $M(\text{O})$, $M(\text{H})$

Lösung:

$$\begin{aligned}M(\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}) &= M(\text{Ca}) + M(\text{S}) + 6 M(\text{O}) + 4 M(\text{H}) \\&= 40,078 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} + 32,065 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} + \\&\quad 6 \cdot 15,9994 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} + 4 \cdot 1,0079 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \\&= 172,171 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

Ergebnis:

Die molare Masse von Calciumsulfat-Wasser (1/2) beträgt $172,171 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Anmerkung: In Tabelle A 2 des Anhangs werden die molaren Massen der Elemente auf 3 Dezimalstellen bzw. auf 4 Dezimalstellen genau angegeben. Deswegen muss in beiden Beispielen beim Ergebnis der Addition die molare Masse der Verbindung auf 3 Dezimalstellen gerundet werden, s. dazu auch Kap. 2.2.

Häufig benötigt man für eine stöchiometrische Berechnung die molare Masse eines ionogen vorliegenden Stoffes. So lautet beispielsweise die schematische Reaktionsgleichung für die Bildung der Kationen des Metalls Calcium aus dem Element:



Wenn man die molare Masse $M(\text{Ca}^{2+})$ angeben will, dann muss folglich die molare Masse des elementaren Calciums $M(\text{Ca})$ um die molare Masse der beiden abgegebenen Elektronen vermindert werden. Dabei hat die Stoffmenge von 1 mol Elektronen, die also $6,022 \cdot 10^{23}$ Elektronen enthält, eine Masse von 0,0005486 g. Für die molare Masse eines Elektrons gilt demzufolge:

$$M(\text{e}^{-}) = 0,0005486 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Verglichen mit $M(\text{Ca}) = 40,078 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ist damit der Anteil der insgesamt 2 mol Elektronen an der molaren Gesamtmasse sehr gering, denn er beträgt in diesem Fall nur ca. 0,003 %. Da bei der Bildung von Ionen aus den übrigen Elementen der relative Anteil der abgegebenen (bei Kationen) oder aufgenommenen (bei Anionen) Elektronen an der jeweiligen molaren Gesamtmasse stets ähnlich gering ist, spielt es bei praktischen stöchiometrischen Berechnungen keine Rolle, ob die betreffenden Teilchen neutral oder als Ionen vorliegen. Man verwendet daher normalerweise in beiden Fällen die molare Masse des neutralen Elementes. So gilt dann z.B. für die molare Masse des Sulfits:

$$M(\text{SO}_3^{2-}) = M(\text{S}) + 3 M(\text{O})$$

Eine bestimmte Stoffportion eines Elementes oder einer Verbindung stellt zugleich eine bestimmte Stoffmenge dar. Dividiert man die Masse dieser Stoffportion durch die betreffende Stoffmenge, dann wird dadurch die Masse auf die Stoffmengeneinheit von 1 mol bezogen. Das bedeutet aber, dass man auf diese Weise die molare Masse $M(\text{X})$ des jeweiligen Stoffes erhält. Daraus folgt für einen Stoff X (Element oder Verbindung) mit seiner Masse m und seiner Stoffmenge n die Grundgleichung der Stöchiometrie.

$$M(\text{X}) = \frac{m(\text{X})}{n(\text{X})} \quad (3.2)$$

Beispiel 3.10

Wie groß ist die Masse von 0,4 mol Bleisulfid?

Gesucht: $m(\text{PbS})$ *Gegeben:* $n(\text{PbS})$, $M(\text{PbS})$

Anmerkung: Die molare Masse einer Verbindung ist immer gegeben, weil sie stets durch Summenbildung aus den molaren Massen der betreffenden Elemente gebildet werden kann. Hier gilt nach Tabelle A 2: $M(\text{PbS}) = 239,3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Lösung:

Gl. (3.2) lautet für die Verbindung Bleisulfid:

$$\begin{aligned} M(\text{PbS}) &= \frac{m(\text{PbS})}{n(\text{PbS})} \quad \Leftrightarrow \quad m(\text{PbS}) = n(\text{PbS}) \cdot M(\text{PbS}) \\ &= 0,4 \text{ mol} \cdot 239,3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 95,7 \text{ g} \end{aligned}$$

Ergebnis:

Die Masse von 0,4 mol Bleisulfid beträgt 95,7 g.

Beispiel 3.11

Aus wie vielen Molekülen bestehen 45 g Methan?

Gesucht: $N(\text{CH}_4)$ *Gegeben:* $m(\text{CH}_4)$, $M(\text{CH}_4)$, N_A *Lösung:*

Nach Gl. (3.1) gilt:

$$N(\text{CH}_4) = N_A \cdot n(\text{CH}_4)$$

Mit $M(\text{CH}_4) = 16,0423 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ folgt nach Gl. (3.2) für die Stoffmenge der gegebenen Stoffportion:

$$n(\text{CH}_4) = \frac{m(\text{CH}_4)}{M(\text{CH}_4)} = \frac{45 \text{ g}}{16,0423 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 2,8051 \text{ mol}$$

Damit ergibt sich:

$$N(\text{CH}_4) = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot 2,8051 \text{ mol} = 1,6892 \cdot 10^{24}$$

Ergebnis:

45 g Methan bestehen aus $1,6892 \cdot 10^{24}$ Molekülen.

3.6 Molares Volumen

Die molare Masse eines Stoffes X (s. Kap. 3.5) ist die Masse von einem Mol dieses Stoffes, und ihr Betrag ist somit von Druck und Temperatur unabhängig. Hingegen wird das Volumen eines Stoffes X bei Änderung von Druck und/oder Temperatur ebenfalls verändert. Dies wirkt sich vor allem auf seinen flüssigen und in noch stärkerem Maße auf seinen gasförmigen Zustand aus. Wird das Volumen V eines Stoffes X durch die vorliegende Stoffmenge n dividiert, so wird dadurch - analog zu der molaren Masse - das Volumen auf die Stoffmengeneinheit 1 mol bezogen. Auf diese Weise erhält man mit der nachfolgenden Gleichung das *molare Volumen* V_m des Stoffes X.

$$V_m(\text{X}) = \frac{V(\text{X})}{n(\text{X})} \quad (3.3)$$

Die Einheit des molaren Volumens beträgt $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1}$. Weil das Volumen eines Stoffes noch von Druck und Temperatur abhängig ist, muss beim molaren Volumen zusätzlich angegeben werden, für welchen Druck und für welche Temperatur der jeweilige Wert gilt.

Nach *Avogadro* enthalten gleiche Volumina von idealen Gasen bei gleichem Druck und gleicher Temperatur, unabhängig von der Art des Gases, stets die gleiche Anzahl von Teilchen (Atome oder Moleküle). Weil aber die Stoffmenge über die Anzahl der Teilchen definiert ist, muss demzufolge für jedes ideale Gas bei festgelegtem Druck und festgelegter Temperatur ein molares Volumen stets den gleichen Wert haben. Wenn nun der Druck auf $p_n = 1,01325 \text{ bar}$ und die Temperatur auf $T_n = 273,15 \text{ K}$ festgelegt werden, so spricht man dabei von einem Normzustand, für welchen dann das *molare Normvolumen* $V_{m,n}$ gilt. Volumina von Gasen, die im Normzustand vorliegen, werden üblicherweise durch den Index n gekennzeichnet.

1 mol eines idealen Gases nimmt im Normzustand ein Volumen von 22,414 l ein. Folglich hat für jedes ideale Gas das molare Normvolumen $V_{m,n}$ den Wert von $22,414 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Bei Abweichungen vom Idealzustand eines Gases, also bei realen Gasen, ist das jeweilige molare Normvolumen geringer. Und zwar ist diese Abweichung umso größer, je realer das betreffende Gas ist. Tabelle 3.1 enthält beispielhaft für einige gasförmige Stoffe dieses molare Normvolumen. Aus der Abnahme der in der Tabelle aufgeführten Werte vom Wasserstoff zum Propen hin lässt sich das zunehmend reale Verhalten der jeweiligen Gase ersehen. Durch Anwendung von Gl. (3.3) gilt somit für den Normzustand eines beliebig vorliegenden Gases X (ideal oder real):

$$V_{m,n}(\text{X}) = \frac{V_n(\text{X})}{n(\text{X})} \quad (3.4)$$

In der vorstehenden Gleichung ist $V_{m,n}(\text{X})$ das molare Normvolumen des Gases X. Für ein ideales Gas beträgt dieser Wert $22,414 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Anmerkung: Der Index n des Volumens im Zähler der Gl. (3.4) steht für den Normzustand eines Gases und darf nicht mit dem Größensymbol n für seine Stoffmenge im Nenner der Gleichung verwechselt werden.

Tabelle 3.1 Molare Volumina im Normzustand

| | $V_{m,n}$ in $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1}$ | | $V_{m,n}$ in $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1}$ |
|-------------------|---|---------------------|---|
| Wasserstoff | 22,430 | Schwefelwasserstoff | 22,144 |
| Sauerstoff | 22,393 | Ammoniak | 22,085 |
| Kohlenstoffdioxid | 22,262 | Chlor | 22,061 |
| Chlorwasserstoff | 22,240 | Chlormethan | 21,882 |
| Ethan | 22,167 | Propen | 21,726 |

Durch die Definition des molaren Volumens kann ein Gasvolumen, wie die beiden nachfolgenden Beispiele zeigen, in seine Masse umgerechnet werden und umgekehrt.

Beispiel 3.12

Wie groß ist das Volumen, das eine Stoffportion von 70 g Kohlenstoffdioxid im Normzustand einnimmt?

Gesucht: $V_n(\text{CO}_2)$

Gegeben: $V_{m,n}(\text{CO}_2)$, $m(\text{CO}_2)$, $M(\text{CO}_2)$

Lösung:

Nach Gl. (3.4) gilt:

$$V_{m,n}(\text{CO}_2) = \frac{V_n(\text{CO}_2)}{n(\text{CO}_2)} \quad \Leftrightarrow \quad V_n(\text{CO}_2) = n(\text{CO}_2) \cdot V_{m,n}(\text{CO}_2)$$

Mit $M(\text{CO}_2) = 40,0095 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ folgt nach Gl. (3.2) für die Stoffmenge:

$$n(\text{CO}_2) = \frac{m(\text{CO}_2)}{M(\text{CO}_2)} = \frac{70 \text{ g}}{40,0095 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1,7496 \text{ mol}$$

Damit ergibt sich mit Tabelle 3.1:

$$V_n(\text{CO}_2) = 1,7496 \text{ mol} \cdot 22,262 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} = 38,9496 \text{ l}$$

Ergebnis:

70 g Kohlenstoffdioxid nehmen im Normzustand ein Volumen von 38,9496 l ein.

Beispiel 3.13

Wie groß ist die Masse von 3,55 l Ethangas im Normzustand?

Gesucht: $m(\text{C}_2\text{H}_6)$

Gegeben: $V_n(\text{C}_2\text{H}_6)$, $V_{m,n}(\text{C}_2\text{H}_6)$, $M(\text{C}_2\text{H}_6)$

Lösung:

Nach Gl. (3.2) gilt:

$$M(\text{C}_2\text{H}_6) = \frac{m(\text{C}_2\text{H}_6)}{n(\text{C}_2\text{H}_6)} \quad \Leftrightarrow \quad m(\text{C}_2\text{H}_6) = n(\text{C}_2\text{H}_6) \cdot M(\text{C}_2\text{H}_6)$$

Mit Tabelle 3.1 und nach Gl. (3.4) folgt für die Stoffmenge:

$$n(\text{C}_2\text{H}_6) = \frac{V_n(\text{C}_2\text{H}_6)}{V_{m,n}(\text{C}_2\text{H}_6)} = \frac{3,55 \text{ l}}{22,167 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,160 \text{ mol}$$

Damit ergibt sich mit $M(\text{C}_2\text{H}_6) = 30,0688 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ für die Masse:

$$m(\text{C}_2\text{H}_6) = 0,160 \text{ mol} \cdot 30,0688 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 4,8110 \text{ g}$$

Ergebnis:

Die Masse von 3,55 l Ethangas im Normzustand beträgt 4,8110 g.

Wenn für einen bestimmten gasförmigen Stoff kein molares Normvolumen zur Verfügung steht, so kann dennoch für praktische stöchiometrische Berechnungen zumeist der Wert $V_{m,n} = 22,4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$ verwendet werden. Bei genauen Berechnungen muss aber in Gl. (3.4) immer der tatsächliche Wert von $V_{m,n}$ eingesetzt werden. Bei Kenntnis der Gasgesetze (s. Kap. 10) sind dann darüber hinaus auch noch weitergehende stöchiometrische Berechnungen möglich.

3.7 Atom- und Molekülmasse

Die Stoffmenge 1 mol eines Elementes X enthält definitionsgemäß die Anzahl von N_A Atomen. Da die molare Masse $M(X)$ eines Elementes X, also die Masse eines Mols, stets bekannt ist, erhält man durch Division dieser beiden Größen die *absolute Atommasse* m_A des betreffenden Elementes.

$$m_A(X) = \frac{M(X)}{N_A} \quad (3.5)$$

Nach Gl. (3.5) hat z.B. ein Atom des Halogens Fluor die absolute Atommasse:

$$m_{\text{A}}(\text{F}) = \frac{M(\text{F})}{N_{\text{A}}} = \frac{18,9984 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 3,1548 \cdot 10^{-23} \text{ g}$$

Wie man aus diesem Beispiel sieht, ist der absolute Betrag der Atommasse sehr gering. Deswegen wurde die *atomare Masseneinheit* eingeführt.

Die atomare Masseneinheit hat das Symbol u und den Wert von 1/12 der Masse eines Atoms des Kohlenstoffisotops ^{12}C .

In Analogie zu Gl. (3.5) folgt damit für die atomare Masseneinheit u:

$$1 \text{ u} = \frac{1}{12} \cdot \frac{M(^{12}\text{C})}{N_{\text{A}}} = \frac{1}{12} \cdot \frac{12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 1,661 \cdot 10^{-24} \text{ g} \quad (3.6)$$

Mit dem genauen Wert für N_{A} ergibt sich $1 \text{ u} = 1,6605402 \cdot 10^{-24} \text{ g}$.

Gemäß der Definition der atomaren Masseneinheit beträgt also für das Kohlenstoffisotop ^{12}C die atomare Masse $m(^{12}\text{C}) = 12 \text{ u}$.

Aus Gl. (3.6) ergibt sich umgekehrt:

$$1 \text{ g} = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ u} \quad (3.7)$$

Demnach ist der Faktor für die Umrechnung von einer Massenangabe in der Einheit Gramm in die atomare Masseneinheit u vom Zahlenwert her identisch mit dem Betrag der Avogadro-Konstante.

Unter Verwendung von Gl. (3.5) ergab sich die absolute Atommasse des Elementes Fluor zu $m_A(\text{F}) = 3,1548 \cdot 10^{-23}$ g. Mit Hilfe der in Gl. (3.7) angegebenen Beziehung zwischen den beiden Einheiten g und u lässt sich jetzt die absolute Atommasse des Elementes Fluor in atomare Masseneinheiten umrechnen, denn es gilt:

$$m_A(\text{F}) = 3,1548 \cdot 10^{-23} \text{ g} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ u} \cdot \text{g}^{-1} = 18,9982 \text{ u}$$

Wie ein Vergleich mit der Tabelle A 2 des Anhangs zeigt, ist dieses Ergebnis, von Rundungsfehlern abgesehen, vom Zahlenwert her identisch mit der dort ebenfalls tabellierten molaren Masse $M(\text{F})$. Demnach besitzen die molare Masse eines Elementes in der Einheit $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ und die absolute Atommasse dieses Elementes in der Einheit u identische Zahlenwerte. Deshalb enthält Tabelle A 2 nicht nur die Zahlenwerte der molaren Massen der häufigen Elemente, sondern als Zahlenwert auch die betreffenden Atommassen in der aber nicht extra aufgeführten atomaren Masseneinheit u. Allgemein spricht man von Teilchenmassen und meint dann mit Teilchen die Atome, Moleküle oder bei Ionenverbindungen die Formeleinheiten.

Die absolute Masse $m_M(\text{X})$ eines Moleküls setzt sich additiv aus den absoluten Atommassen der an dem Molekül beteiligten Elemente zusammen. Daher ist diese Verfahrensweise analog zu der Bildung der molaren Masse einer Verbindung aus den molaren Massen der Elementbestandteile der betreffenden Verbindung (s. Kap. 3.5). Auch bei den Formeleinheiten einer Ionenverbindung spricht man in dem Zusammenhang von absoluten Molekülmassen, obwohl ja eigentlich keine Moleküle vorliegen. Trotzdem verwendet man hierbei für die Formeleinheit X üblicherweise dasselbe Größensymbol $m_M(\text{X})$.

Das als Beispiel für die Berechnung der absoluten Atommasse gewählte Element Fluor gehört zu den 21 natürlich vorkommenden so genannten Reinelementen, die nur aus einer Nuklidart (^{19}F) bestehen. Das bedeutet, dass ihre Atommasse zugleich die Atommasse des jeweiligen einzigen Nuklids ist. Im Gegensatz dazu sind die übrigen natürlichen Elemente so genannte Mischelemente, da sie sich aus mindestens 2 Isotopen zusammensetzen. Demzufolge handelt es sich bei der Angabe der Atommasse eines Mischelementes um die mittlere Masse eines Atoms dieses Elementes. Dies ist bei der Verwendung der absoluten Atommasse eines Mischelementes stets zu bedenken.

Beispiel 3.14

Wie groß ist für die Verbindung Siliciumtetrachlorid die absolute Molekülmasse in atomaren Masseneinheiten?

Gesucht: $m_M(\text{SiCl}_4)$

Gegeben: $m_A(\text{Si})$, $m_A(\text{Cl})$

Lösung:

$$\begin{aligned} m_M(\text{SiCl}_4) &= m_A(\text{Si}) + 4 m_A(\text{Cl}) \\ &= 28,0855 \text{ u} + 4 \cdot 35,453 \text{ u} \\ &= 169,898 \text{ u} \end{aligned}$$

Ergebnis:

Die absolute Molekülmasse von Siliciumtetrachlorid beträgt 169,898 u.

Beispiel 3.15

Ein Molekül des Schwefelwasserstoffs hat die Masse $5,659 \cdot 10^{-23}$ g. Welche molare Masse ergibt sich daraus für diese Verbindung?

Gesucht: $M(\text{H}_2\text{S})$

Gegeben: $m_M(\text{H}_2\text{S})$

Lösung:

Gl. (3.5) lautet für die Verbindung Schwefelwasserstoff:

$$m_M(\text{H}_2\text{S}) = \frac{M(\text{H}_2\text{S})}{N_A} \quad \Leftrightarrow \quad M(\text{H}_2\text{S}) = N_A \cdot m_M(\text{H}_2\text{S})$$

$$M(\text{H}_2\text{S}) = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot 5,659 \cdot 10^{-23} \text{ g} = 34,078 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Ergebnis:

Für die molare Masse von Schwefelwasserstoff ergibt sich $34,078 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Im Gegensatz zur absoluten Atommasse, die in den Einheiten g oder u angegeben werden kann, ist die *relative Atommasse* dimensionslos. Sie gibt

den Wert der Masse eines Atoms des Elementes X im Verhältnis zu einer bestimmten Bezugsmasse an und ist demzufolge eine Verhältnissgröße.

Die relative Atommasse A_r eines Elementes X ist definiert als die Masse eines Atoms von diesem Element im Verhältnis zu $1/12$ der Masse eines Atoms des Kohlenstoffisotops ^{12}C .

Dabei wird die relative Atommasse eines Kohlenstoffisotops ^{12}C gleich der dimensionslosen Zahl 12 gesetzt, und es folgt somit für ein Element X:

$$A_r(\text{X}) = \frac{m_{\text{A}}(\text{X})}{1/12 \cdot m_{\text{A}}(^{12}\text{C})} = \frac{12 \cdot m_{\text{A}}(\text{X})}{m_{\text{A}}(^{12}\text{C})} \quad (3.8)$$

Wenn man in Gl. (3.8) als Element X das Kohlenstoffisotop ^{12}C einsetzt, dann ergibt sich damit definitionsgemäß für seine relative Atommasse der Wert $A_r(^{12}\text{C}) = 12$.

Für das Element Fluor folgt z.B. mit den nach Gl. (3.5) berechneten absoluten Atommassen $m_{\text{A}}(\text{F})$ und $m_{\text{A}}(^{12}\text{C})$ gemäß Gl. (3.8):

$$A_r(\text{F}) = \frac{12 \cdot m_{\text{A}}(\text{F})}{m_{\text{A}}(^{12}\text{C})} = \frac{12 \cdot 3,1548 \cdot 10^{-23} \text{ g}}{1,9927 \cdot 10^{-23} \text{ g}} = 18,9981$$

Wie ein weiterer Vergleich mit Tabelle A 2 zeigt, ist diese berechnete relative Atommasse des Fluors, von Rundungsfehlern abgesehen, wiederum vom Zahlenwert her genauso groß wie die molare Masse $M(\text{F})$. Damit besitzen die molare Masse eines Elementes in der Einheit $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ und seine dimensionslose relative Atommasse ebenfalls identische Zahlenwerte. Aus diesem Grund müssen die molaren Massen in der Einheit $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ und die absoluten Atommassen in der atomaren Masseneinheit u hier nicht in einer gesonderten Tabelle aufgeführt werden. Die relativen Atommassen wurden früher als „Atomgewichte“ bezeichnet.

Beispielsweise gilt für das Halogen Fluor bei Verwendung seiner relativen Atommasse in der Tabelle A 2 somit:

$$\text{Molare Masse} \quad \Leftrightarrow \quad M(\text{F}) = 18,9984 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{Absolute Atommasse} \quad \Leftrightarrow \quad m_{\text{A}}(\text{F}) = 18,9984 \text{ u}$$

$$\text{Relative Atommasse} \quad \Leftrightarrow \quad A_{\text{r}}(\text{F}) = 18,9984$$

Die für die obigen drei Größen identischen Zahlenwerte folgen aus der Tatsache, dass sich sowohl die Stoffmenge eines Elementes, seine absolute Atommasse in der atomaren Masseneinheit u, als auch seine relative Atommasse stets auf das Kohlenstoffisotop ^{12}C beziehen.

Die relative Masse $M_{\text{r}}(\text{X})$ eines Moleküls X ist die Summe der relativen Atommassen der an dem Molekül beteiligten Elemente. Für die Formeleinheit einer Ionenverbindung gilt Entsprechendes wie bei den atomaren Masseneinheiten u.

Beispiel 3.16

Berechnen Sie, wie groß die relative Molekülmasse der Verbindung Natriumthiosulfat ist.

Gesucht: $M_{\text{r}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$

Gegeben: $A_{\text{r}}(\text{Na})$, $A_{\text{r}}(\text{S})$, $A_{\text{r}}(\text{O})$

Lösung:

$$\begin{aligned} M_{\text{r}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) &= 2 A_{\text{r}}(\text{Na}) + 2 A_{\text{r}}(\text{S}) + 3 A_{\text{r}}(\text{O}) \\ &= 2 \cdot 22,9898 + 2 \cdot 32,065 + 3 \cdot 15,9994 \\ &= 158,108 \end{aligned}$$

Ergebnis:

Die relative Molekülmasse von Natriumthiosulfat beträgt 158,108.

Wie bei den Elementen haben aus denselben Gründen auch bei einer Verbindung die Größen molare Masse, absolute Molekülmasse in der Einheit u und relative Molekülmasse identische Zahlenwerte. So gilt z.B. für die Verbindung Ammoniak:

$$\text{Molare Masse} \quad \Leftrightarrow \quad M(\text{NH}_3) = 17,0304 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{Absolute Molekülmasse} \quad \Leftrightarrow \quad m_{\text{M}}(\text{NH}_3) = 17,0304 \text{ u}$$

$$\text{Relative Molekülmasse} \quad \Leftrightarrow \quad M_{\text{r}}(\text{NH}_3) = 17,0304$$

3.8 Unvollständige Reaktionen

Eine definierte chemische Reaktion muss zwar stets nach der zutreffenden Reaktionsgleichung verlaufen, aber die Stoffumwandlung muss dabei nicht vollständig sein. Dies kann dann verschiedene Gründe haben. Entweder liegen die Ausgangsstoffe mengenmäßig nicht gemäß den Vorgaben der Reaktionsgleichung vor, oder die Reaktion verläuft nicht vollständig, weil sie in einem Gleichgewichtszustand endet, in dem dann sowohl die Ausgangsstoffe als auch die Endstoffe nebeneinander vorhanden sind. Ebenso kann die Reaktionszeit nicht ausreichend sein. Auch Verluste und Nebenreaktionen können eine Rolle spielen, wenn die Stoffumwandlung unvollständig ist. Diese möglichen Sachverhalte lassen sich bei einer chemischen Reaktion in der Summe quantitativ mit den Begriffen Umsatz und Ausbeute erfassen.

3.8.1 Umsatzberechnung

Wenn in einer vorliegenden Materiemasse ein bestimmter Anteil eines Reaktanten (Ausgangsstoffes) durch eine ablaufende chemische Reaktion umgewandelt und damit also verbraucht wird, so bedeutet das, dass dieser Stoffanteil umgesetzt wird. Der verbrauchte Massenanteil eines reagierenden Stoffes R wird als Umsatz $U(\text{R})$ bezeichnet. Der Umsatz bezieht sich dabei auf diejenige Masse des Stoffes R, die vor Beginn der Reaktion vorlag. Da nach Gl. (3.2) für einen Stoff R seine Masse m und seine Stoffmenge n einander proportional sind, lässt sich der Umsatz $U(\text{R})$ nicht nur als verbrauchter Massenanteil, sondern auch als entsprechend verbrauchter Stoffmengenanteil angeben. Dieser Zusammenhang kommt in der nachfolgenden Gleichung zum Ausdruck.

$$U(\text{R}) = \frac{m_0(\text{R}) - m(\text{R})}{m_0(\text{R})} = \frac{n_0(\text{R}) - n(\text{R})}{n_0(\text{R})} \quad (3.9)$$

Hierin bedeuten:

$m_0(\text{R})$ = Masse des Stoffes R vor Beginn der Reaktion.

$m(\text{R})$ = Masse des Stoffes R nach Ablauf der Reaktionszeit oder nach Erreichen des Gleichgewichtszustandes.

$n_0(\text{R})$ = Stoffmenge des Stoffes R vor Beginn der Reaktion.

$n(\text{R})$ = Stoffmenge des Stoffes R nach Ablauf der Reaktionszeit oder nach Erreichen des Gleichgewichtszustandes.

Für die übliche Prozentangabe des Umsatzes eines Stoffes R dient der relative Umsatz $U_{\text{rel}}(\text{R})$:

$$U_{\text{rel}}(\text{R}) = U(\text{R}) \cdot 100 \% \quad (3.10)$$

Wenn sich z.B. bei einer chemischen Reaktion für die reagierende Verbindung NaCl der Umsatz $U(\text{NaCl}) = 0,873$ ergibt, so beträgt nach der obigen Gleichung der relative Umsatz $U_{\text{rel}}(\text{NaCl}) = 87,300 \%$.

Beispiel 3.17

Bei der Herstellung von Iodwasserstoff (HI) aus Wasserstoff (H_2) und dem Halogen Iod (I_2) bei einer Temperatur von 450°C sind nach Ablauf der Reaktion von ursprünglich 12,69 g I_2 noch 2,79 g I_2 vorhanden. Wie viel Prozent beträgt der relative Umsatz von Iod?

Gesucht: $U_{\text{rel}}(\text{I}_2)$

Gegeben: $m_0(\text{I}_2)$, $m(\text{I}_2)$

Lösung:

Nach den Gln. (3.9) und (3.10) gilt:

$$U_{\text{rel}}(\text{I}_2) = \frac{m_0(\text{I}_2) - m(\text{I}_2)}{m_0(\text{I}_2)} \cdot 100 \% = \frac{12,69 \text{ g} - 2,79 \text{ g}}{12,69 \text{ g}} \cdot 100 \% = 78,01 \%$$

Ergebnis:

Der relative Umsatz von Iod beträgt 78,01 %.

3.8.2 Ausbeuteberechnung

Während sich der Umsatz auf einen Ausgangsstoff der Reaktion bezieht, wird mit dem Begriff der Ausbeute die Masse des dabei entstandenen Produktes P betrachtet. Zu ihrer Berechnung geht man bei einer chemischen Reaktion davon aus, dass sie vollständig verläuft, auch wenn dies praktisch nicht der Fall ist. Die erzielte Ausbeute $A(P)$ ergibt sich dann aus dem Verhältnis der tatsächlich gebildeten Masse des Produktes P zu der, gemäß der Reaktionsgleichung, theoretisch maximal möglichen Masse des Produktes. Demnach benötigt man im Gegensatz zur Berechnung des Umsatzes für eine Ausbeuteberechnung die betreffende Reaktionsgleichung. Wie bei der Definition des Umsatzes kann die Ausbeute $A(P)$ auch aus dem Verhältnis der entsprechenden Stoffmengen berechnet werden, es gilt:

$$A(P) = \frac{m(P)}{m_{\max}(P)} = \frac{n(P)}{n_{\max}(P)} \quad (3.11)$$

Hierin bedeuten:

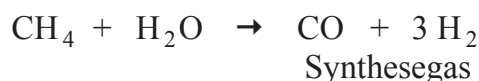
- $m(P)$ = Masse des gebildeten Produktes P.
- $m_{\max}(P)$ = Masse des Produktes P, die gemäß Reaktionsgleichung bei maximalem Umsatz gebildet werden kann.
- $n(P)$ = Stoffmenge des gebildeten Produktes P.
- $n_{\max}(P)$ = Stoffmenge des Produktes P, die gemäß Reaktionsgleichung bei maximalem Umsatz gebildet werden kann.

Die Angabe der relativen Ausbeute $A_{\text{rel}}(P)$ einer chemischen Reaktion erfolgt nach Beziehung:

$$A_{\text{rel}}(P) = A(P) \cdot 100 \% \quad (3.12)$$

Beispiel 3.18

Bei der Umsetzung von 128 g Methangas mit Wasserdampf bei 900 °C an einem Nickelkatalysator wird nach der Reaktionsgleichung



Synthesegas mit einem Anteil von 160 g Kohlenstoffmonoxid gebildet. Wie groß ist die relative Ausbeute an Kohlenstoffmonoxid?

Gesucht: $A_{\text{rel}}(\text{CO})$ *Gegeben:* $m_0(\text{CH}_4)$, $m(\text{CO})$ *Lösung:*

Nach den Gln. (3.11) und (3.12) gilt zunächst:

$$A_{\text{rel}}(\text{CO}) = \frac{m(\text{CO})}{m_{\text{max}}(\text{CO})} \cdot 100 \% = \frac{n(\text{CO})}{n_{\text{max}}(\text{CO})} \cdot 100 \%$$

Bei Annahme eines maximalen Umsatzes würden die vorgegebenen 128 g Methan vollständig zu Kohlenstoffmonoxid reagieren. Da nach der zutreffenden Reaktionsgleichung - die Reaktionskoeffizienten von CH_4 wie von H_2O sind jeweils 1 - aus 1 mol CH_4 maximal 1 mol CO entstehen kann, entspricht daher die vorliegende Stoffmenge $n(\text{CH}_4)$ der Stoffmenge $n_{\text{max}}(\text{CO})$. Diese Stoffmenge lässt sich nach Gl. (3.2) berechnen. Die Berechnung der relativen Ausbeute der durch die Reaktion gebildeten Verbindung Kohlenstoffmonoxid erfolgt dann aber nicht über die Massen, sondern nach den Gln. (3.11) und (3.12) ebenfalls über die Stoffmengen. Somit gilt zunächst die Gleichung:

$$n(\text{CH}_4) = \frac{m(\text{CH}_4)}{M(\text{CH}_4)} = n_{\text{max}}(\text{CO})$$

Damit ergibt sich:

$$n_{\text{max}}(\text{CO}) = \frac{128 \text{ g}}{16,0423 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 7,979 \text{ mol}$$

Für $n(\text{CO})$ folgt nach Gl. (3.2):

$$n(\text{CO}) = \frac{m(\text{CO})}{M(\text{CO})} = \frac{160 \text{ g}}{28,0101 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 5,712 \text{ mol}$$

Und somit:

$$A_{\text{rel}}(\text{CO}) = \frac{5,712 \text{ mol}}{7,979 \text{ mol}} \cdot 100 \% = 71,588 \%$$

Ergebnis:

Die relative Ausbeute an Kohlenstoffmonoxid beträgt 71,588 %.

Die beschriebene Vorgehensweise zur Ausbeuteberechnung setzt voraus, dass die Mengen der Ausgangsstoffe nach den Vorgaben der betreffenden Reaktionsgleichung eingesetzt werden. Ist dies der Fall, so spricht man von *stöchiometrischen Massen- oder Stoffmengenverhältnissen*. Wenn aber ein Ausgangsstoff, gemessen an der Reaktionsgleichung, im Unterschuss vorliegt, dann muss sich die Berechnung der Ausbeute auf die Stoffmenge dieses Ausgangsstoffes beziehen. Denn die Menge dieses Ausgangsstoffes begrenzt natürlich die Menge des bei der Reaktion gebildeten Produktes.

Beispiel 3.19

Wie viel Gramm Eisen (II) -sulfid entstehen durch Zusammenschmelzen von 9 g Eisen und 16 g Schwefel, wenn die relative Ausbeute bei dieser chemischen Reaktion 86 % beträgt?

Gesucht: $m(\text{FeS})$

Gegeben: $m_0(\text{Fe})$, $m_0(\text{S})$

Lösung:

Die Reaktionsgleichung lautet:



Diese Gleichung besagt quantitativ (s. Kap. 3.4), dass von Fe und S die gleichen Stoffmengen eingesetzt werden müssen, wenn der Umsatz, bezogen auf beide Ausgangsstoffe, und damit auch die Ausbeute an FeS maximal sein sollen. Die jeweils vorliegenden Stoffmengen sind nach Gl. (3.2):

$$n_0(\text{Fe}) = \frac{m_0(\text{Fe})}{M(\text{Fe})} = \frac{9 \text{ g}}{55,845 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,161 \text{ mol}$$

$$n_0(\text{S}) = \frac{m_0(\text{S})}{M(\text{S})} = \frac{16 \text{ g}}{32,065 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,499 \text{ mol}$$

Da bei diesem Ansatz als Produkt maximal 0,161 mol FeS gebildet werden können, muss sich die Ausbeuteberechnung auf die Stoffmenge des im Unterschuss vorliegenden Eisens beziehen. Es gilt also:

$$A_{\text{rel}}(\text{FeS}) = \frac{n(\text{FeS})}{n_{\text{max}}(\text{FeS})} \cdot 100 \% \quad \Leftrightarrow \quad n(\text{FeS}) = \frac{n_{\text{max}}(\text{FeS}) \cdot A_{\text{rel}}(\text{FeS})}{100 \%}$$

Mit $n_{\max}(\text{FeS}) = n_0(\text{Fe}) = 0,161 \text{ mol}$ folgt:

$$n(\text{FeS}) = \frac{0,161 \text{ mol} \cdot 86 \%}{100 \%} = 0,138 \text{ mol}$$

Für die Masse von FeS ergibt sich damit nach Gl. (3.2):

$$m(\text{FeS}) = n(\text{FeS}) \cdot M(\text{FeS}) = 0,138 \text{ mol} \cdot 87,910 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 12,132 \text{ g}$$

Ergebnis:

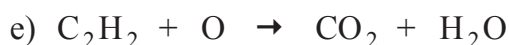
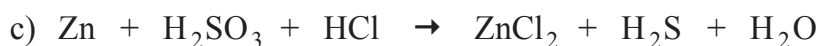
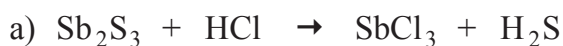
Bei der Reaktion entstehen 12,132 g Eisen(II)-sulfid.

Wenn also bei einer chemischen Reaktion die Ausbeute eines gebildeten Produktes berechnet werden soll, so müssen zunächst die Stoffmengen aller Ausgangsstoffe mit den Vorgaben der betreffenden Reaktionsgleichung verglichen werden. Dadurch kann geprüft werden, ob ein Ausgangsstoff im Unterschuss vorliegt, was sich dann nach dem oben Gesagten auf die Ausbeuteberechnung auswirkt. Bei mehreren im Unterschuss vorliegenden Ausgangsstoffen gilt Entsprechendes.

3.9 Übungsaufgaben

Das Aufstellen von Reaktionsgleichungen kann hier auf einfache Weise durch die Anwendung von Stoffbilanzen erfolgen.

3.9-1 Wie lauten bei den nachfolgenden schematischen Reaktionsgleichungen die fehlenden Reaktionskoeffizienten?



3.9-2 Bleinitrat zerfällt beim Erhitzen in die Verbindungen Blei(II)-oxid, Stickstoffdioxid und Sauerstoff. Stellen Sie dafür die Reaktionsgleichung auf.

- 3.9-3** Oberhalb einer Temperatur von 500 °C setzt sich Eisen mit Wasserdampf zu Eisen (II,III) - oxid und Wasserstoff um. Leiten Sie die Reaktionsgleichung her.
- 3.9-4** Im Röstprozess wird Schwefelkies (FeS_2) durch Erhitzen an der Luft vom Sauerstoff in Eisen (III) - oxid und Schwefeldioxid zersetzt. Wie lautet die entsprechende Reaktionsgleichung?
- 3.9-5** Bei der Oxidation von Iod mit Chlor in wässriger Lösung entstehen Iodsäure (HIO_3) und Chlorwasserstoff. Wie lautet die Reaktionsgleichung?
- 3.9-6** Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Iodwasserstoff werden Iod, Schwefelwasserstoff und Wasser gebildet. Geben Sie die Reaktionsgleichung an.
- 3.9-7** Bei der technischen Darstellung von Acetylen (Ethin) aus Erdgas wird das Methan mit Sauerstoff bei 900 °C teilweise oxidiert. Dabei wird ein Gemisch von Acetylen, Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff gebildet. Wie lautet die Reaktionsgleichung?
- 3.9-8** Nach welcher Reaktionsgleichung entstehen durch Einwirkung der Salpetrigen Säure auf Harnstoff ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) als Reaktionsprodukte Stickstoff, Kohlenstoffdioxid und Wasser?
- 3.9-9** Wie groß ist die molare Masse folgender Verbindungen?
- Phosphorpentachlorid PCl_5
 - Kaliumpermanganat KMnO_4
 - Chrom (III)-sulfat $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$
 - Magnesiumsulfat-Wasser (1/7) $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$
 - Phthalsäure $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$
 - Diethylamin $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$
- 3.9-10** Welche Masse in der Einheit g haben?
- 0,15 mol Ammoniak NH_3
 - 2,3 mmol Kaliumnitrat KNO_3
 - 0,5 mol Aluminium-Kationen Al^{3+}
- 3.9-11** Welche Stoffmenge enthalten?
- 126 mg Natriumchlorid NaCl
 - 63 g Kupfersulfat-Wasser (1/5) $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$
 - 1,34 kg Traubenzucker $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$

- 3.9-12** Wie viele Moleküle enthalten die angegebenen Stoffmengen der folgenden Verbindungen?
- a) 4,2 mol Hydrazin N_2H_4
 - b) 0,96 mol Sauerstoffdifluorid OF_2
 - c) 0,022 mmol Anthracen $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$
- 3.9-13** Von den folgenden Verbindungen ist jeweils die Anzahl von Formeleinheiten bekannt. Welcher Stoffmenge entspricht diese Anzahl?
- a) $1,032 \cdot 10^{24}$ Formeleinheiten von Mangan(II)-sulfat MnSO_4
 - b) $4,263 \cdot 10^{22}$ Formeleinheiten von Chrom(III)-sulfid Cr_2S_3
 - c) $7,655 \cdot 10^{20}$ Formeleinheiten von Kaliumsulfid K_2SO_3
- 3.9-14** Wie viele gebundene Bromatome sind in 3,4 mol Br_2 enthalten?
- 3.9-15** 124 g eines reinen Metalls bestehen aus $3,6 \cdot 10^{23}$ Atomen. Berechnen Sie die molare Masse des Metalls.
- 3.9-16** Vom gasförmigen Schwefelwasserstoff liegt ein Volumen von 0,732 l vor. Der Druck beträgt 1,01325 bar bei einer Temperatur von 273,15 K. Wie viele Moleküle sind das?
- 3.9-17** Welche Masse haben 1,32 l Chlormethan im Normzustand?
- 3.9-18** 0,44 l eines Gases liegen im Normzustand vor. In diesem Volumen befinden sich $1,2 \cdot 10^{22}$ Gasmoleküle. Geben Sie das molare Normvolumen des Gases an.
- 3.9-19** Welche absolute Atommasse in der Einheit g haben folgende Elemente?
- a) Eisen Fe
 - b) Chlor Cl
 - c) Antimon Sb
- 3.9-20** 1,311 g eines reinen Metalls entsprechen 0,02 mol. Welchen Wert hat die absolute Atommasse dieses Metalls in den Einheiten g und u?
- 3.9-21** 8,9 l eines atomar im Normzustand vorliegenden Gases haben eine Masse von 1,6 g. Welche absolute Atommasse lässt sich damit errechnen?
- 3.9-22** Bei einer Ionenverbindung wird als absolute Molekülmasse die absolute Masse der Formeleinheit bezeichnet. Wie groß ist bei den folgenden Verbindungen diese absolute Masse einer Formeleinheit in den Einheiten g und u? Verwenden Sie dabei für die Umrechnung von g in u die Gl. (3.7).

- a) Natriumfluorid NaF
- b) Natriumcarbonat Na₂CO₃
- c) Eisen(III)-chlorid FeCl₃

3.9-23 Wie groß ist für die folgenden Verbindungen die absolute Molekülmasse oder die absolute Masse der Formeleinheit in atomaren Masseneinheiten?

- a) Phosphorsäure H₃PO₄
- b) Ethanol C₂H₅OH
- c) Kaliumdichromat K₂Cr₂O₇

3.9-24 Berechnen Sie unter Verwendung der absoluten Atommasse des Kohlenstoffisotops ¹²C (1,9927 · 10⁻²³ g) die absolute Atommasse der folgenden Elemente.

- a) Schwefel S
- b) Cadmium Cd
- c) Beryllium Be

3.9-25 Geben Sie für die folgenden Verbindungen die relative Molekülmasse oder die relative Masse der Formeleinheit an.

- a) Cobalt(II)-chlorid-Wasser (1/6) CoCl₂ · 6 H₂O
- b) Pentachlorphenol C₆Cl₅OH
- c) Aluminiumhydroxid Al(OH)₃

3.9-26 Silicium wird durch Reduktion von Quarz mit Kohlenstoff im elektrischen Ofen hergestellt.



Dabei sind von ursprünglich 250 g SiO₂ nach Ablauf der Reaktion noch 16,645 g Quarz vorhanden, gleichzeitig sind dadurch 109,084 g elementares Silicium entstanden. Berechnen Sie für diese Reaktion den relativen Umsatz und die relative Ausbeute.

3.9-27 Bei der Reaktion von Benzol mit konzentrierter Salpetersäure (in einem Gemisch mit konzentrierter Schwefelsäure) entsteht als Hauptprodukt Nitrobenzol.



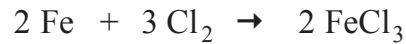
Von welcher Masse Benzol ist bei dieser Umsetzung ausgehen, wenn bei einer relativen Ausbeute von 76,3 % 95 g Nitrobenzol benötigt werden?

- 3.9-28** Durch die Reaktion von Zink mit überschüssiger Schwefelsäure entstehen Zinksulfat und Wasserstoff.



Welche Masse Wasserstoff wird bei einer relativen Ausbeute von 97,6 % aus 80 Gramm Zink gebildet?

- 3.9-29** Beim Erhitzen von feinverteiltem Eisen im Chlorgasstrom entsteht die Verbindung Eisen (III)-chlorid.



Nach Beendigung der Reaktion sind noch 20,562 g Eisen vorhanden, und der relative Umsatz beträgt 81,5 %. Welche Masse an Eisen (III)-chlorid ist dabei entstanden?

- 3.9-30** In einer Substitutionsreaktion setzt sich Bromethan mit Kaliumhydroxid zu Ethanol und Kaliumbromid um.



- a) Berechnen Sie die relative Ausbeute, wenn dabei aus 45 g Bromethan und 20 g Kaliumhydroxid 11,835 g Ethanol gebildet werden?
- b) Wie groß ist der relative Umsatz für Bromethan?

4 Stoffmengenrelationen

Eine chemische Verbindung besteht aus vielen gleichartigen Molekülen bzw. bei Ionenverbindungen aus Formeleinheiten. Diese Moleküle oder Formeleinheiten werden durch eine Reaktion zwischen den Einzelteilchen von Ausgangsstoffen gebildet, die als Elemente oder Verbindungen vorliegen können. Bei den Einzelteilchen handelt es sich um Atome, (andere) Moleküle oder auch Ionen. Die chemische Reaktion läuft dabei, abhängig von den gebildeten Reaktionsprodukten, in einem festen Zahlenverhältnis der miteinander reagierenden Teilchen ab. Da aber nach *Avogadro* die Anzahl der reagierenden Teilchen der jeweiligen Stoffmenge proportional ist, (s. Kap. 3.4), liegt bei der Reaktion stets auch ein spezifisches Stoffmengenverhältnis vor. Dieses wird als Stoffmengenrelation bezeichnet.

4.1 Zusammensetzung von Verbindungen

Genauso wie bei einer chemischen Reaktion zwischen den Reaktanten ein spezifisches Stoffmengenverhältnis vorliegt, besteht auch bei den Reaktionsprodukten, wenn es sich dabei um Moleküle oder um Formeleinheiten handelt, zwischen den Stoffmengen der miteinander verbundenen Atome oder Ionen ein festes Verhältnis.

Zwischen den Bestandteilen einer chemischen Verbindung, die als Atome oder Ionen vorliegen können, besteht eine konstante und damit spezifische Stoffmengenrelation.

So hat z.B. die Verbindung Ammoniak die Molekularformel NH_3 . Die Formel besagt, dass ein Atom Stickstoff und drei Atome Wasserstoff ein Molekül NH_3 bilden. Da aber die Stoffmenge von 1 mol Ammoniak stets aus $6,022 \cdot 10^{23}$ Molekülen besteht, bedeutet diese Molekularformel auch,

dass in 1 mol der Verbindung Ammoniak 1 mol N und 3 mol H chemisch gebunden sind. Dafür lauten die beiden Stoffmengenrelationen:

$$n(\text{N in NH}_3) = n(\text{NH}_3)$$

In Worten: „Die Stoffmenge von Stickstoff in Ammoniak ist gleich der Stoffmenge von Ammoniak.“

Und:
$$n(\text{H in NH}_3) = 3 n(\text{NH}_3)$$

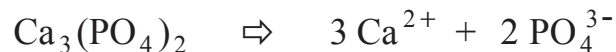
In Worten: „Die Stoffmenge von Wasserstoff in Ammoniak ist gleich dem Dreifachen der Stoffmenge von Ammoniak.“

Liegen also z.B. 0,4 mol NH_3 vor, so enthalten diese gemäß der obigen ersten Stoffmengenrelation chemisch gebunden ebenfalls 0,4 mol N. Und nach der zweiten Stoffmengenrelation enthalten diese 0,4 mol NH_3 gebunden die Stoffmenge $3 \cdot 0,4$ mol H = 1,2 mol H. Durch Division der beiden angegebenen Stoffmengenrelationen, wobei man $n(\text{NH}_3)$ kürzen kann, ergibt sich dann das bekannte Verhältnis zwischen den Elementbestandteilen der Verbindung Ammoniak.

$$\frac{n(\text{N in NH}_3)}{n(\text{H in NH}_3)} = \frac{1}{3}$$

Die hier angestellten Betrachtungen gelten in der gleichen Weise für die Formeleinheiten von Ionenverbindungen.

In Molekülen oder Formeleinheiten liegen häufig Atomgruppen bzw. geladene Atomgruppen vor. So besteht beispielsweise bei der Ionenverbindung Calciumphosphat eine Formeleinheit aus drei Calcium-Kationen und zwei Phosphat-Anionen.



Die Stoffmengenrelationen für diese beiden Ionensorten lauten, wobei die Ladungszeichen der Ionen hierbei zumeist weggelassen werden:

$$n(\text{Ca in Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = 3 n(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)$$

Und:
$$n(\text{PO}_4 \text{ in Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = 2 n(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)$$

Folglich bezieht sich im zweiten dieser Fälle die Stoffmengenrelation auf das Phosphat-Anion als Einheit. Und durch Division der beiden Stoffmengenrelationen erhält man dann das Verhältnis und damit die Stoffmengenrelation zwischen den beiden Bestandteilen des Calciumphosphats.

$$\frac{n(\text{Ca in Ca}_3(\text{PO}_4)_2)}{n(\text{PO}_4 \text{ in Ca}_3(\text{PO}_4)_2)} = \frac{3}{2}$$

Mit Kenntnis der speziellen Stoffmengenrelation der Bestandteile einer chemischen Verbindung lassen sich jetzt ihre Massen berechnen.

Beispiel 4.1

Wie groß ist in 150 g Mangan(II,IV)-oxid die Masse des gebundenen Mangans?

Gesucht: $m(\text{Mn in Mn}_3\text{O}_4)$

Gegeben: $m(\text{Mn}_3\text{O}_4)$

Lösung:

Die zutreffende Stoffmengenrelation lautet:

$$\frac{n(\text{Mn in Mn}_3\text{O}_4)}{n(\text{Mn}_3\text{O}_4)} = \frac{3}{1} \quad \Leftrightarrow \quad n(\text{Mn in Mn}_3\text{O}_4) = 3 n(\text{Mn}_3\text{O}_4)$$

Nach Gl. (3.2) gilt mit der molaren Masse $M(\text{Mn}_3\text{O}_4) = 228,8116 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$:

$$n(\text{Mn}_3\text{O}_4) = \frac{m(\text{Mn}_3\text{O}_4)}{M(\text{Mn}_3\text{O}_4)} = \frac{150 \text{ g}}{228,8116 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,656 \text{ mol}$$

Gemäß der Stoffmengenrelation folgt damit:

$$n(\text{Mn in Mn}_3\text{O}_4) = 3 \cdot 0,656 \text{ mol} = 1,968 \text{ mol}$$

Und mit Gl. (3.2) ergibt sich dann:

$$\begin{aligned} m(\text{Mn in Mn}_3\text{O}_4) &= n(\text{Mn in Mn}_3\text{O}_4) \cdot M(\text{Mn}) \\ &= 1,968 \text{ mol} \cdot 54,9380 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 108,118 \text{ g} \end{aligned}$$

Ergebnis:

Die Masse des Mangans in 150 g Mangan(II,IV)-oxid beträgt 108,118 g.

Beispiel 4.2

Die Analyse einer Portion von wasserfreiem Aluminiumsulfat ergibt einen Sulfatgehalt von 7,238 g. Wie groß ist die Masse des gebundenen Aluminiums?

Gesucht: $m(\text{Al in Al}_2(\text{SO}_4)_3)$

Gegeben: $m(\text{SO}_4 \text{ in Al}_2(\text{SO}_4)_3)$

Lösung:

Ziel ist, die Stoffmengenrelation zwischen Aluminium und Sulfat im Aluminiumsulfat aufzustellen. Die beiden einzelnen Stoffmengenrelationen lauten:

$$n(\text{Al in Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 2 n(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3)$$

$$n(\text{SO}_4 \text{ in Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 3 n(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3)$$

Durch Division dieser beiden Gleichungen ergibt sich:

$$\frac{n(\text{Al in Al}_2(\text{SO}_4)_3)}{n(\text{SO}_4 \text{ in Al}_2(\text{SO}_4)_3)} = \frac{2}{3}$$

Daraus folgt:

$$n(\text{Al in Al}_2(\text{SO}_4)_3) = \frac{2}{3} n(\text{SO}_4 \text{ in Al}_2(\text{SO}_4)_3)$$

Nach Gl. (3.2) gilt dabei:

$$\begin{aligned} n(\text{SO}_4 \text{ in Al}_2(\text{SO}_4)_3) &= \frac{m(\text{SO}_4 \text{ in Al}_2(\text{SO}_4)_3)}{M(\text{SO}_4)} \\ &= \frac{7,238 \text{ g}}{96,063 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,075 \text{ mol} \end{aligned}$$

Und damit:

$$n(\text{Al in Al}_2(\text{SO}_4)_3) = \frac{2}{3} \cdot 0,075 \text{ mol} = 0,050 \text{ mol}$$

Für die Masse des Aluminiums folgt dann:

$$\begin{aligned} m(\text{Al in Al}_2(\text{SO}_4)_3) &= n(\text{Al in Al}_2(\text{SO}_4)_3) \cdot M(\text{Al}) \\ &= 0,050 \text{ mol} \cdot 26,9815 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 1,3491 \text{ g} \end{aligned}$$

Ergebnis:

Die Masse des Aluminiums in der Portion Aluminiumsulfat beträgt 1,3491 g.

4.2 Berechnung von Molekularformeln

Da in einer chemischen Verbindung das Atomverhältnis der Elementbestandteile identisch mit deren Stoffmengenrelation ist (s. Kap. 4.1), lässt sich umgekehrt aus einer ermittelten Stoffmengenrelation das Atomverhältnis in der betreffenden Verbindung und dadurch auch ihre Molekularformel bestimmen. Die quantitative Zusammensetzung einer bestimmten Stoffportion kann mit Hilfe der Elementanalyse untersucht werden. Liegt dabei als Stoffportion eine reine Verbindung vor, so lassen sich durch die Kenntnis der Einwaage der Stoffportion die Massen der Elementbestandteile und somit nach Gl. (3.2) auch deren Stoffmengen berechnen. Indem man diese ins Verhältnis setzt, erhält man so die für die Verbindung spezifische Stoffmengenrelation. Daraus ergibt sich dann das Atomverhältnis der Elementbestandteile und damit auch die *empirische Molekularformel*. Auf den Begriff der empirischen Molekularformel wird nach Beispiel 4.4 eingegangen. Wenn man bei der - zunächst beliebigen - Einwaage der Stoffportion von der Masse 100 g ausgeht, so hat das den Vorteil, dass die Zahlenwerte der Prozentangaben identisch mit den Zahlenwerten der einzelnen Massen sind.

Die obigen Ausführungen gelten in gleicher Weise für Atomgruppen als Bestandteile einer Verbindung. So besteht z.B. die Ionenverbindung Ammoniumcarbonat mit der Formeleinheit $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ aus den Massenanteilen 37,53 % NH_4^+ und 62,47 % CO_3^{2-} der beiden Molekülonen.

Beispiel 4.3

Bei der Elementanalyse einer unbekanntten Verbindung werden folgende Massenanteile in Prozent erhalten: 36,91 % Eisen, 22,26 % Schwefel und 42,03 % Sauerstoff. Geben Sie die empirische Molekularformel an.

Gesucht: $\text{Fe}_x\text{S}_y\text{O}_z$

Gegeben: $m(\text{Fe})$, $M(\text{Fe})$, $m(\text{S})$, $M(\text{S})$, $m(\text{O})$, $M(\text{O})$

Lösung:

Bei Annahme von 100 g der Verbindung gilt für die Stoffmengen der einzelnen Bestandteile:

$$n(\text{Fe}) = \frac{m(\text{Fe})}{M(\text{Fe})} = \frac{36,91 \text{ g}}{55,845 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,661 \text{ mol}$$

$$n(\text{S}) = \frac{m(\text{S})}{M(\text{S})} = \frac{21,46 \text{ g}}{32,065 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,669 \text{ mol}$$

$$n(\text{O}) = \frac{m(\text{O})}{M(\text{O})} = \frac{42,03 \text{ g}}{15,9994 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 2,6270 \text{ mol}$$

Da das Atomverhältnis in einer Verbindung, also das Verhältnis der Anzahl der gebundenen Atome eines Elementes zur Anzahl der gebundenen Atome eines anderen Elementes, identisch mit dem Verhältnis der entsprechenden Stoffmengen ist, gilt hier für das Verhältnis der Formelindizes:

$$\begin{aligned} x : y : z &= n(\text{Fe}) : n(\text{S}) : n(\text{O}) \\ &= 0,661 \text{ mol} : 0,669 \text{ mol} : 2,6270 \text{ mol} \end{aligned}$$

Bei den Formelindizes handelt es sich fast immer um ganze Zahlen, die das kleinste mögliche Vielfache der Zahl 1 darstellen. Deshalb werden die drei Stoffmengen jeweils durch den Zahlenwert der kleinsten Stoffmenge als Einheit dividiert.

$$x : y : z = 1 : 1,012 : 3,974$$

Verursacht durch die unvermeidbaren zufälligen Fehler von analytischen Bestimmungen weichen diese auf 1 normierten Stoffmengenverhältnisse mehr oder weniger vom Verhältnis ganzer Zahlen ab. Aus diesem Grund müssen die einzelnen Ergebnisse der Divisionen abschließend noch gerundet werden. Das Verhältnis der Formelindizes ergibt sich damit zu:

$$x : y : z = 1 : 1 : 4$$

Der Index 1 wird dann in der Molekularformel vereinbarungsgemäß weggelassen.

Ergebnis:

Die gesuchte empirische Molekularformel lautet FeSO_4 .

Beispiel 4.4

Die Analyse einer unbekanntem Verbindung ergibt folgende Massenanteile in Prozent: 16,42 % Ni, 28,11 % NH_3 und 56,71 % ClO_4 (Ladungszeichen werden dabei weggelassen). Wie lautet die empirische Molekularformel der Verbindung?

Gesucht: $\text{Ni}_x(\text{NH}_3)_y(\text{ClO}_4)_z$

Gegeben: $m(\text{Ni})$, $M(\text{Ni})$, $m(\text{NH}_3)$, $M(\text{NH}_3)$, $m(\text{ClO}_4)$, $M(\text{ClO}_4)$

Lösung:

Bei Annahme von 100 g der Verbindung gilt für die Stoffmengen der einzelnen Bestandteile:

$$n(\text{Ni}) = \frac{m(\text{Ni})}{M(\text{Ni})} = \frac{16,42 \text{ g}}{58,6934 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,2798 \text{ mol}$$

$$n(\text{NH}_3) = \frac{m(\text{NH}_3)}{M(\text{NH}_3)} = \frac{28,11 \text{ g}}{17,0304 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1,6506 \text{ mol}$$

$$n(\text{ClO}_4) = \frac{m(\text{ClO}_4)}{M(\text{ClO}_4)} = \frac{56,71 \text{ g}}{99,451 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,570 \text{ mol}$$

Für das Verhältnis der Formelindizes gilt damit:

$$\begin{aligned} x : y : z &= n(\text{Ni}) : n(\text{NH}_3) : n(\text{ClO}_4) \\ &= 0,2798 \text{ mol} : 1,6506 \text{ mol} : 0,570 \text{ mol} \end{aligned}$$

Die drei Stoffmengen werden jeweils durch den Zahlenwert der kleinsten Stoffmenge dividiert.

$$x : y : z = 1 : 5,8992 : 2,037$$

Nach der erforderlichen Rundung folgt:

$$x : y : z = 1 : 6 : 2$$

Ergebnis:

Die gesuchte empirische Molekularformel ist $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_2$. Eckige Klammern zeigen an, dass es sich um eine Komplexverbindung handelt.

In einer empirischen Molekularformel wird das Atomverhältnis der Elementbestandteile einer chemischen Verbindung durch das Verhältnis der entsprechenden Stoffmengen wiedergegeben. Dadurch wird das Atomver-

hältnis mit den kleinsten möglichen Zahlen ausgedrückt. Während dabei die Elementanalyse der Verbindung FeSO_4 (s. Beispiel 4.3) zu der auch in chemischer Hinsicht richtigen Molekularformel führt, würde man aber für die Verbindung $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ nach dieser Methode die empirische Molekularformel $\text{FeS}_{1,5}\text{O}_6$ bzw. nach einer Multiplikation mit dem Faktor 2 die Formel $\text{Fe}_2\text{S}_3\text{O}_{12}$ erhalten.

Im Gegensatz zur empirischen Molekularformel gibt die *Summenformel* die tatsächliche Anzahl der jeweiligen Atome wieder, die in einem Molekül oder in einer Formeleinheit der Verbindung enthalten ist. Um z.B. die richtige Summenformel für $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ aufstellen zu können, muss man zum einen die molare Masse dieser Verbindung bestimmen. Und zum anderen muss man aus weiteren Analysen wissen, dass im $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ das Eisen dreiwertig ist und der Schwefel und der Sauerstoff als negativ geladene Atomgruppe das Sulfatanion SO_4^{2-} bilden.

Und in einem weiteren Beispiel erhält man bei der Elementanalyse des Benzols zwischen den Elementen C und H die Stoffmengenrelation 1 : 1 und damit auch die empirische Molekularformel CH. Die Summenformel von Benzol lautet aber C_6H_6 , wodurch dann ein Molekül dieser Verbindung gekennzeichnet wird.

Die Massenanteile einer chemischen Verbindung werden mit dem Größensymbol w bezeichnet. Diese ergeben sich bei bekannter empirischer Molekularformel oder der Summenformel aus den Anteilen der Elementbestandteile oder der Atomgruppen an der molaren Masse der Verbindung, s. dazu das folgende Beispiel 4.5. Damit erhält man die quantitative Zusammensetzung der Verbindung, wobei zumeist die prozentualen Massenanteile mit dem Größensymbol w_{rel} bezeichnet (rel = relativ) werden.

Beispiel 4.5

Wie groß sind die Massenanteile in Prozent der Elemente im NaNO_3 ?

Gesucht: $w_{\text{rel}}(\text{Na})$, $w_{\text{rel}}(\text{N})$, $w_{\text{rel}}(\text{O})$ *Gegeben:* $M(\text{Na})$, $M(\text{N})$, $M(\text{O})$

Lösung:

Der Massenanteil eines Elementbestandteils an der Verbindung folgt aus dem Anteil seiner molaren Masse oder, je nach der Formel, eines Vielfachen davon an der molaren Masse der gesamten Verbindung. Es gilt also in diesem Beispiel:

$$w_{\text{rel}}(\text{Na}) = \frac{M(\text{Na}) \cdot 100 \%}{M(\text{NaNO}_3)} = \frac{22,9898 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 100 \%}{84,9947 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 27,049 \%$$

$$w_{\text{rel}}(\text{N}) = \frac{M(\text{N}) \cdot 100 \%}{M(\text{NaNO}_3)} = \frac{14,0067 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 100 \%}{84,9947 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 16,479 \%$$

$$w_{\text{rel}}(\text{O}) = \frac{3 \cdot M(\text{O}) \cdot 100 \%}{M(\text{NaNO}_3)} = \frac{47,9982 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 100 \%}{84,9947 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 56,472 \%$$

Ergebnis:

Die Massenanteile sind: 27,049 % Na , 16,479 % N und 56,472 % O.

Beispiel 4.6

Wie groß sind in der Verbindung $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ die Massenanteile des Sulfats und des Kristallwassers in Prozent?

Gesucht: $w_{\text{rel}}(\text{SO}_4)$, $w_{\text{rel}}(\text{H}_2\text{O})$

Gegeben: $M(\text{K})$, $M(\text{Cr})$, $M(\text{S})$, $M(\text{O})$, $M(\text{H})$

Lösung:

$$w_{\text{rel}}(\text{SO}_4) = \frac{2 \cdot M(\text{SO}_4) \cdot 100 \%}{M(\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O})} = \frac{192,125 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 100 \%}{499,402 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$$w_{\text{rel}}(\text{SO}_4) = 38,471 \%$$

$$w_{\text{rel}}(\text{H}_2\text{O}) = \frac{12 \cdot M(\text{H}_2\text{O}) \cdot 100 \%}{M(\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O})} = \frac{216,1824 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 100 \%}{499,402 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$$w_{\text{rel}}(\text{H}_2\text{O}) = 43,288 \%$$

Ergebnis:

Die Massenanteile sind: 38,471 % SO_4 und 43,288 % H_2O .

4.3 Auswertung von Reaktionsgleichungen

Durch eine chemische Reaktion werden Reaktanten (Ausgangsstoffe) in bestimmte Reaktionsprodukte umgewandelt. Dieser Umsatz wird durch die betreffende Reaktionsgleichung beschrieben. Sie besagt, welche Teilchen (Atome, Moleküle, Formeleinheiten) reagieren oder welche Stoffmengen der Reaktanten dabei umgesetzt werden (s. Kap. 3.4). So verbrennt beispielsweise Arsenwasserstoff bei Anwesenheit von genügend Luft gemäß der folgenden Reaktionsgleichung mit fahler Flamme zu Arsen (III) -oxid und Wasser.



Nach dieser chemischen Reaktionsgleichung reagieren 2 mol AsH_3 mit 3 mol O_2 . Damit lautet das Verhältnis der Stoffmengen der beiden reagierenden Stoffe, wobei der Index R für den Begriff „Reaktant“ steht:

$$\frac{n_{\text{R}}(\text{AsH}_3)}{n_{\text{R}}(\text{O}_2)} = \frac{2}{3} \quad (\text{a})$$

In Worten: „Die Stoffmenge n-Reaktant von AsH_3 verhält sich zu der Stoffmenge n-Reaktant von O_2 wie 2 zu 3.“

Je nach Problemstellung kann die Stoffmengenrelation (a) für eine entsprechende Auswertung zu den beiden Stoffmengenrelationen (b) oder (c) umgestellt werden, sie lauten dann:

$$n_{\text{R}}(\text{AsH}_3) = \frac{2}{3} n_{\text{R}}(\text{O}_2) \quad (\text{b})$$

$$n_{\text{R}}(\text{O}_2) = \frac{3}{2} n_{\text{R}}(\text{AsH}_3) \quad (\text{c})$$

Wenn z.B. nach der obigen Reaktionsgleichung 0,6 mol AsH_3 mit dem Sauerstoff reagiert haben, so wurde für diesen Umsatz gemäß der sich aus der Reaktionsgleichung ergebenden Stoffmengenrelation (c) die folgende Stoffmenge Sauerstoff benötigt:

$$n_{\text{R}}(\text{O}_2) = \frac{3}{2} \cdot 0,6 \text{ mol} = 0,9 \text{ mol}$$

Auf die gleiche Weise lässt sich aus der Reaktionsgleichung auch die Stoffmengenrelation der Reaktionsprodukte oder kurz Produkte herleiten, wobei der Index P jetzt für den Begriff „Produkt“ steht.

$$\frac{n_{\text{P}}(\text{As}_2\text{O}_3)}{n_{\text{P}}(\text{H}_2\text{O})} = \frac{1}{3} \quad (\text{d})$$

In Worten: „Die Stoffmenge n-Produkt von As_2O_3 verhält sich zu der Stoffmenge n-Produkt von H_2O wie 1 zu 3.“

Und durch Umstellung der Stoffmengenrelation (d) gelangt man zu den Gleichungen (e) und (f).

$$n_{\text{P}}(\text{As}_2\text{O}_3) = \frac{1}{3} n_{\text{P}}(\text{H}_2\text{O}) \quad (\text{e})$$

$$n_{\text{P}}(\text{H}_2\text{O}) = 3 n_{\text{P}}(\text{As}_2\text{O}_3) \quad (\text{f})$$

Gemäß der Reaktionsgleichung stehen die Reaktanten und die Produkte ebenfalls in einem festen Verhältnis, und auch dafür lassen sich die jeweiligen Stoffmengenrelationen aufstellen. So gelten z.B. neben Weiteren die folgenden Stoffmengenrelationen:

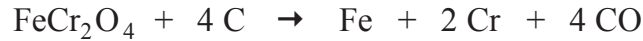
$$\frac{n_{\text{P}}(\text{As}_2\text{O}_3)}{n_{\text{R}}(\text{AsH}_3)} = \frac{1}{2} \quad \text{oder} \quad \frac{n_{\text{P}}(\text{H}_2\text{O})}{n_{\text{R}}(\text{AsH}_3)} = \frac{3}{2}$$

Auch diese beiden Stoffmengenrelationen können je nach der vorliegenden stöchiometrischen Problemstellung für die Auswertung umgestellt werden. Mit den somit möglichen verschiedenen Stoffmengenrelationen einer chemischen Reaktionsgleichung lassen sich dann u.a. sowohl die umgesetzten Massen der Reaktanten als auch die gebildeten Massen der Reaktionsprodukte berechnen.

Anmerkung: Während einerseits durch die Reaktion die Stoffmenge eines Produkts gebildet wurde, ist andererseits die Stoffmenge des entsprechenden Reaktanten eben dadurch nicht mehr vorhanden. Denn durch die Reaktion ist ja der Reaktant zu einem Produkt umgewandelt worden. Diese chemische Tatsache ändert aber nichts an der mathematischen Aussage einer Reaktionsgleichung.

Beispiel 4.7

Chromit (Chrom Eisenstein) reagiert nach der folgenden Reaktionsgleichung im elektrischen Ofen mit Kohlenstoff unter Bildung der Metalle Eisen und Chrom sowie von Kohlenstoffmonoxid.



Wie viel Kohlenstoffmonoxid entsteht aus 650 g Chromit, wenn der Umsatz vollständig ist?

Gesucht: $m_{\text{P}}(\text{CO})$ *Gegeben:* $m_{\text{R}}(\text{FeCr}_2\text{O}_4)$, $M(\text{FeCr}_2\text{O}_4)$, $M(\text{CO})$

Lösung:

Die für dieses Beispiel relevante Stoffmengenrelation lautet:

$$\frac{n_{\text{P}}(\text{CO})}{n_{\text{R}}(\text{FeCr}_2\text{O}_4)} = \frac{4}{1} \quad \Leftrightarrow \quad n_{\text{P}}(\text{CO}) = 4 n_{\text{R}}(\text{FeCr}_2\text{O}_4)$$

Nach Gl. (3.2) ist zunächst:

$$n_{\text{R}}(\text{FeCr}_2\text{O}_4) = \frac{m_{\text{R}}(\text{FeCr}_2\text{O}_4)}{M(\text{FeCr}_2\text{O}_4)} = \frac{650 \text{ g}}{223,835 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 2,904 \text{ mol}$$

Für die Stoffmenge $n_{\text{P}}(\text{CO})$ gilt damit nach der Stoffmengenrelation:

$$n_{\text{P}}(\text{CO}) = 4 \cdot 2,904 \text{ mol} = 11,616 \text{ mol}$$

Somit ergibt sich:

$$\begin{aligned} m_{\text{P}}(\text{CO}) &= n_{\text{P}}(\text{CO}) \cdot M(\text{CO}) \\ &= 11,616 \text{ mol} \cdot 28,0101 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 325,3653 \text{ g} \end{aligned}$$

Ergebnis:

Aus 650 g Chromit entstehen 325,3653 g Kohlenstoffmonoxid.

Beispiel 4.8

Acetylen (Ethin) verbrennt an der Luft nach der folgenden Reaktionsgleichung zu Kohlenstoffdioxid und Wasser.



Für diese Verbrennungsreaktion stehen 85,6 g Acetylen zur Verfügung, und sein Umsatz beträgt 94,6 %. Welches Normvolumen von Kohlenstoffdioxid wird dabei gebildet?

Gesucht: $V_n(\text{CO}_2)$

Gegeben: $m(\text{CO}_2)$, $U_{\text{rel}}(\text{C}_2\text{H}_2)$, $M(\text{C}_2\text{H}_2)$, $V_{\text{m,n}}(\text{CO}_2)$

Lösung:

Die für dieses Beispiel relevante Stoffmengenrelation lautet:

$$\frac{n_{\text{P}}(\text{CO}_2)}{n_{\text{R}}(\text{C}_2\text{H}_2)} = \frac{4}{2} \quad \Leftrightarrow \quad n_{\text{P}}(\text{CO}_2) = 2 n_{\text{R}}(\text{C}_2\text{H}_2)$$

Zunächst ist nach Gl. (3.2):

$$n(\text{C}_2\text{H}_2) = \frac{m(\text{C}_2\text{H}_2)}{M(\text{C}_2\text{H}_2)} = \frac{85,6 \text{ g}}{26,0372 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 3,2876 \text{ mol}$$

Bei einem Umsatz von 94,6 % gilt dann mit Gl. (3.10) für den tatsächlich reagierenden Anteil von C_2H_2 :

$$n_{\text{R}}(\text{C}_2\text{H}_2) = 3,2876 \text{ mol} \cdot 0,946 = 3,1101 \text{ mol}$$

Daraus folgt nach der Stoffmengenrelation:

$$n_{\text{P}}(\text{CO}_2) = 2 \cdot 3,1101 \text{ mol} = 6,2202 \text{ mol}$$

Und mit Gl. (3.4) sowie mit dem molaren Normvolumen nach Tabelle 3.1 gilt, da ja die durch die Reaktion gebildete Stoffmenge $n_{\text{P}}(\text{CO}_2)$ identisch mit der Stoffmenge $n(\text{CO}_2)$ ist:

$$\begin{aligned} V_n(\text{CO}_2) &= n(\text{CO}_2) \cdot V_{\text{m,n}}(\text{CO}_2) \\ &= 6,2202 \text{ mol} \cdot 22,262 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} = 138,4741 \text{ l} \end{aligned}$$

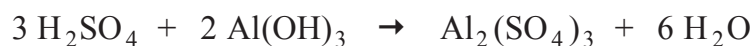
Ergebnis:

Das gebildete Normvolumen von Kohlenstoffdioxid beträgt 138,4741 l.

Wenn bei einer Reaktion ein in Frage kommender Reaktant nicht in reiner Form vorliegt, so muss neben der eigentlichen stöchiometrischen Berechnung auch noch eine zusätzliche Umrechnung durchgeführt werden. Da die *Gehaltsangabe* eines solchen Reaktanten häufig in Massenprozenten erfolgt, wird in diesen Fällen entweder bereits nach der maßgeblichen Stoffmengenrelation bei der Massenberechnung ein diesbezüglicher Faktor eingeführt, oder das Endergebniss wird abschließend noch mit diesem Faktor multipliziert. Erfolgt die Gehaltsangabe des entsprechenden Reaktanten dagegen anderweitig als in Massenprozenten, dann wird bei der erforderlichen Umrechnung sinngemäß verfahren.

Beispiel 4.9

Bei der Reaktion von Schwefelsäure mit Aluminiumhydroxid entsteht nach der chemischen Gleichung



Aluminiumsulfat und Wasser. Wie viel g von einer verdünnten Schwefelsäure mit einem Massenanteil von 9 % sind erforderlich, um damit 60 g Aluminiumsulfat herzustellen? (Man spricht dabei häufig von einer z.B. hier 9 %igen Lösung.)

Gesucht: $m_{\text{R}}(\text{H}_2\text{SO}_4, 9\%)$

Gegeben: $m_{\text{P}}(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3)$, $M(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3)$, $M(\text{H}_2\text{SO}_4)$

Lösung:

Die hier relevante Stoffmengenrelation lautet:

$$\frac{n_{\text{R}}(\text{H}_2\text{SO}_4)}{n_{\text{P}}(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3)} = \frac{3}{1} \quad \Leftrightarrow \quad n_{\text{R}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3 n_{\text{P}}(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3)$$

Nach Gl. (3.2) gilt:

$$n_{\text{P}}(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = \frac{m_{\text{P}}(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3)}{M(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3)} = \frac{60 \text{ g}}{342,151 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,175 \text{ mol}$$

Für die Stoffmenge $n_{\text{R}}(\text{H}_2\text{SO}_4)$ ergibt sich dann nach der Stoffmengenrelation:

$$n_{\text{R}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3 \cdot 0,175 \text{ mol} = 0,525 \text{ mol}$$

Und damit:

$$\begin{aligned} m_{\text{R}}(\text{H}_2\text{SO}_4) &= n_{\text{R}}(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4) \\ &= 0,525 \text{ mol} \cdot 98,078 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 51,491 \text{ g} \end{aligned}$$

Da diese Masse für eine reine Schwefelsäure gilt, die folglich einen Massenanteil von 100 % hat, muss das Ergebnis noch für eine 9 %ige Schwefelsäure umgerechnet werden.

$$m_{\text{R}}(\text{H}_2\text{SO}_4, 9\%) = 51,491 \text{ g} \cdot \frac{100\%}{9\%} = 572,122 \text{ g}$$

Ergebnis:

Für die Reaktion sind 572,122 g von der 9%igen Schwefelsäure erforderlich.

Beispiel 4.10

Ein Fällmittel für die chemische Fällung von Phosphat, das in einem Abwasser als gelöstes Natriumphosphat vorliegt, enthält als Wirksubstanz $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ mit einem Massenanteil von 76,8 %. Welche Masse des Fällmittels muss eingesetzt werden, wenn aus 1,7 kg gelöstem Natriumphosphat der Phosphatanteil in Form von Eisen(III)-phosphat ausgefällt werden soll? Die Reaktionsgleichung lautet:



Gesucht: m_{R} (Fällmittel)

Gegeben: $m_{\text{R}}(\text{Na}_3\text{PO}_4)$, $M(\text{Na}_3\text{PO}_4)$, $M(\text{FeCl}_3)$

Lösung:

Die maßgebliche Stoffmengenrelation lautet:

$$\frac{n_{\text{R}}(\text{FeCl}_3)}{n_{\text{R}}(\text{Na}_3\text{PO}_4)} = \frac{1}{1} \quad \Leftrightarrow \quad n_{\text{R}}(\text{FeCl}_3) = n_{\text{R}}(\text{Na}_3\text{PO}_4)$$

Nach Gl. (3.2) gilt:

$$n_{\text{R}}(\text{Na}_3\text{PO}_4) = \frac{m_{\text{R}}(\text{Na}_3\text{PO}_4)}{M(\text{Na}_3\text{PO}_4)} = \frac{1700 \text{ g}}{163,9408 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 10,37 \text{ mol}$$

Damit ist nach der Stoffmengenrelation ebenfalls:

$$n_{\text{R}}(\text{FeCl}_3) = 10,37 \text{ mol}$$

Es folgt:

$$\begin{aligned} m_{\text{R}}(\text{FeCl}_3) &= n_{\text{R}}(\text{FeCl}_3) \cdot M(\text{FeCl}_3) \\ &= 10,37 \text{ mol} \cdot 162,204 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 1682,055 \text{ g} \end{aligned}$$

Diese Masse wurde für reines FeCl_3 ermittelt. Da aber FeCl_3 nur einen Anteil an der kristallwasserhaltigen Verbindung darstellt, muss also sein Massenanteil daran noch berechnet werden. Nach Kap. 4.2 gilt dafür:

$$w_{\text{rel}}(\text{FeCl}_3) = \frac{M(\text{FeCl}_3) \cdot 100 \%}{M(\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O})} = \frac{162,204 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 100 \%}{270,295 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 60,010 \%$$

Damit benötigt man:

$$m_{\text{R}}(\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}) = 1682,055 \text{ g} \cdot \frac{100 \%}{60,010 \%} = 2802,958 \text{ g}$$

Und da weiterhin der Massenanteil der Verbindung $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ an dem Fällmittel 76,8 % beträgt, muss dieses Ergebnis noch entsprechend umgerechnet werden. Das Endergebnis lautet dann:

$$m_{\text{R}}(\text{Fällmittel}) = 2802,958 \cdot \frac{100 \%}{76,8 \%} = 3649,685 \text{ g}$$

Ergebnis:

Für die Fällung müssen rund 3,650 kg des Fällmittels eingesetzt werden.

4.4 Übungsaufgaben

4.4-1 Wie groß ist die Masse an Sauerstoff, die in der angegebenen Masse der jeweiligen Verbindung chemisch gebunden ist?

- 120 mg Stickstoffdioxid NO_2
- 300 g Eisen(II,III)-oxid Fe_3O_4
- 170 g Natriumsulfat-Wasser (1/10) $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$

- 4.4-2** Eine Portion der folgenden Verbindungen enthält chemisch gebunden die angegebene Masse eines Elementes. Berechnen Sie die Masse des anderen Elementes.
- Phosphortribromid PBr_3
enthält 125 g Brom, gesucht ist die Masse des Phosphors.
 - Kobalt(III)-sulfid Co_2S_3
enthält 400 mg Kobalt, gesucht ist die Masse des Schwefels.
 - Cyclohexan C_6H_{12}
enthält 60 g Kohlenstoff, gesucht ist die Masse des Wasserstoffs.
- 4.4-3** Welche Masse hat in der Stoffportion einer Verbindung die angegebene Atomgruppe, wenn die Masse eines anderen Bestandteils bekannt ist?
- Diammoniumhydrogenphosphat $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
enthält 55,76 mg Phosphor, gesucht ist die Masse des Ammoniums.
 - Urotropin (Hexamethylentetramin) $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$
enthält 410 g Stickstoff, gesucht ist die Masse der Methylengruppe.
 - Kobalt(III)-sulfat-Wasser (1/18) $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$
enthält 22 g Sulfat, gesucht ist die Masse des Kristallwassers.
- 4.4-4** Eine Stoffportion des Salzes NH_4NO_3 zerfällt beim Erhitzen vollständig in 25,15 g N_2O und Wasser. Wie groß war dabei die Masse des Ammoniumnitrats?
- 4.4-5** Berechnen Sie die Masse der Verbindung, wenn die darin chemisch gebundene Masse eines Bestandteils bekannt ist.
- Trichlormethan CHCl_3 , enthält 45 g Chlor.
 - Chrom(III)-oxid Cr_2O_3 , enthält 312 mg Chrom.
 - Calciumphosphat $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, enthält 60 g Phosphat.
- 4.4-6** 85 g Vitamin B_{12} enthalten 4,35 % Kobalt. Welche molare Masse errechnet sich damit für das Vitamin B_{12} , wenn in einem Molekül des Vitamins 1 Atom Kobalt gebunden ist?
- 4.4-7** Berechnen Sie die Masse des Stickstoffs, die in 2,5 kg einer Lösung von Salpetersäure mit einem Massenanteil an HNO_3 von 65 % chemisch gebunden ist. Wie groß ist der Massenanteil in Prozent, den Stickstoff an dieser Verbindung hat?
- 4.4-8** Ein Natron-Kalk-Glas besteht aus den Massenanteilen 12,92 % Na_2O sowie 11,57 % CaO und 75,51 % SiO_2 . Welche Masse an gebundenem Sauerstoff enthalten 500 g dieses Glases?

- 4.4-9** Eine Mischung von drei Chlorverbindungen besteht aus den Massenanteilen 27,63 % KCl, 42,58 % KClO₃ und 29,79 % KClO₄. Welchen Massenanteil in Prozent Chlor hat diese Mischung?
- 4.4-10** Die Masse von 250 g von einer Mischung der drei Methylamine hat die folgenden Massenanteile: 13,86 % (CH₃)NH₂, 35,60 % (CH₃)₂NH sowie 50,54 % (CH₃)₃N. Berechnen Sie, wie viele Methylgruppen diese Mischung enthält.
- 4.4-11** Eine Masse von 180 g eines Gemisches mehrerer Verbindungen enthält unter anderem 27,65 % As₂S₃ und 46,21 % CuS. Welche Gesamtmasse an gebundenem Schwefel liegt dadurch vor? Wie groß sind die prozentualen Massenanteile des Schwefels an den beiden Schwefelverbindungen und an der gesamten Stoffportion des Gemisches?
- 4.4-12** Die Elementanalyse einer unbekanntten Verbindung ergibt die nachfolgenden Massenanteile in Prozent. Wie lautet die empirische Formel?
- a) 22,43 % Al, 26,14 % P und 51,77 % O
 - b) 76,68 % Ag, 4,29 % C und 17,80 % O
 - c) 56,24 % C, 4,83 % H und 38,41 % S
 - d) 22,98 % K, 15,72 % Mn und 61,96 % Cl
 - e) 55,67 % V und 43,65 % O
- 4.4-13** Aus 2 kg Aluminiumoxid werden durch eine elektrolytische Umsetzung mit einer Ausbeute von 86,7 % 918 g metallisches Aluminium gewonnen. Wie lautet die empirische Formel des Aluminiumoxids?
- 4.4-14** Eine Verbindung hat die folgende Zusammensetzung, geben Sie die jeweilige chemische Formel an.
- a) 25,323 % Ni, 44,086 % NH₃ und 30,592 % Cl
 - b) 14,721 % CH₃, 41,201 % CH₂ und 44,078 % COOH
 - c) 55,310 % Cu, 9,868 % OH und 34,821 % CO₃
 - d) 9,555 % K, 12,707 % Cr, 64,531 % C₂O₄ und 13,208 % H₂O
 - e) 14,241 % Fe, 9,200 % NH₄, 48,994 % SO₄ und 27,565 % H₂O
- 4.4-15** Berechnen Sie die Zusammensetzung der folgenden Verbindungen für die jeweilig angegebenen Bestandteile nach Massenanteilen in Prozent.
- a) Cr(CH₃COO)₂ · 2 H₂O, für Cr, CH₃COO und H₂O
 - b) H₃AsO₄, für H, As und O
 - c) Ca₃Al₂(SiO₄)₃, für Ca, Al und SiO₄

- d) KBrO_3 , für K, Br und O
 e) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, für NH_4 und SO_4
 f) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, für C, H (von C_6H_5) und NH_2

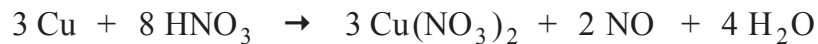
4.4-16 Im Hochofenprozess wird 1 t Eisen (III)-oxid durch Kohlenstoffmonoxid nach der folgenden Reaktionsgleichung zu elementarem Eisen reduziert.



Der Umsatz des Eisen (III)-oxids beträgt 88,4 %.

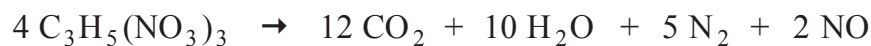
- a) Welche Masse Eisen entsteht bei dieser Reaktion?
 b) Welche Masse Kohlenstoffdioxid entsteht dabei?
 c) Wie viele Moleküle Kohlenstoffmonoxid haben hierbei reagiert?

4.4-17 Beim Auflösen von Kupfer mit einer Lösung von Salpetersäure entsteht gemäß der nachfolgenden chemischen Gleichung u.a. Kupfernitrat.



Wie groß ist die Masse einer Salpetersäurelösung mit einem Massenanteil von 45 %, die eingesetzt werden muss, um 90 g Kupfernitrat zu erhalten?

4.4-18 Eine Stoffportion der Verbindung Glycerintrinitrat zerfällt bei raschem Erhitzen vollständig in gasförmige Produkte.



In einer anschließenden Analyse des Gemisches der Reaktionsprodukte werden 57,3 g Kohlenstoffdioxid gefunden. Welche Masse an Stickstoff und welche Masse an Stickstoffoxid sind bei diesem Zerfall außerdem entstanden?

4.4-19 Kobalt (II,IV)-oxid wird aluminothermisch zu Kobalt reduziert. Bei diesem Verfahren setzt sich das Kobalt (II,IV)-oxid mit Aluminium zu metallischem Kobalt und Aluminiumoxid um. Von welcher Masse muss bei der Reaktion ausgegangen werden, wenn bei einer erreichbaren relativen Ausbeute von 90,2 % eine Masse von 126,7 g metallisches Kobalt gewonnen werden soll?

4.4-20 Eine Masse von 6,41 g Phosphor verbrennt an der Luft teilweise zu Phosphorpentoxid. Nach Beendigung der Reaktion beträgt die Masse des entstandenen Gemisches von Phosphor und seinem Oxid 10,86 g. Wie groß ist der relative Umsatz des Phosphors?

- 4.4-21** Bei der Reaktion von Methanol mit dem Alkalimetall Lithium entsteht neben Wasserstoff noch Lithiummethoxid (CH_3OLi). Welches Volumen hat der gebildete Wasserstoff, wenn 7,65 g Lithium eingesetzt werden, und der Druck 1,01323 bar sowie die Temperatur 273,15 K betragen?
- 4.4-22** Eine Stoffportion Aluminiumoxid reagiert mit Salzsäure zu Aluminiumchlorid und Wasser. Welche Masse des Oxids liegt nach dieser Reaktion noch vor, wenn bei einem relativen Umsatz von 76,5 % des Aluminiumoxids 85 g der Verbindung Aluminiumchlorid gebildet werden? Welche Masse Wasser entsteht?
- 4.4-23** Eine Stoffportion von 120 g Eisen (II)-chlorid reagiert mit 20 g Chlorgas zu Eisen (III)-chlorid. Wie groß sind danach in der dadurch entstandenen Mischung die Massenanteile der beiden Chlorverbindungen in Prozent?
- 4.4-24** Bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf gemahlene Calciumphosphat entstehen Calciumsulfat und Phosphorsäure. Wie viel Kilogramm verdünnte Schwefelsäure mit einem Massenanteil von 9 % müssen eingesetzt werden, um bei einem relativen Umsatz von 92,8 % eine Masse von 250 kg 55 %ige Phosphorsäure unter Verwendung der entsprechenden Masse Wasser herstellen zu können?
- 4.4-25** Eine Stoffportion der Verbindung Magnesiumcarbonat wird geglüht, dabei entsteht ein bestimmter Anteil von Magnesiumoxid und als Nebenprodukt Kohlenstoffdioxid. Wie groß sind im Glührückstand die prozentualen Massenanteile von Magnesiumcarbonat und Magnesiumoxid, wenn darin der Massenanteil des gebundenen Magnesiums 53,37 % beträgt?
- 4.4-26** Ein Kupfermineral enthält in 600 kg einen Massenanteil von 67,6 % Kupferkies ($\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$). Welche Masse an Kupfer lässt sich daraus durch Oxidation mit Sauerstoff bei einer Ausbeute von 83,9 % gewinnen?
- 4.4-27** Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Natriumchlorid bei hohen Temperaturen entsteht neben Salzsäure noch Natriumsulfat. Die relative Ausbeute beträgt 97,7 %.
- a) Wie viel g Schwefelsäure mit einem Massenanteil von 30 % werden benötigt, um 300 g Salzsäure mit einem Massenanteil von 25 % herzustellen?
- b) Wie viel g $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ lassen sich dabei isolieren?

5 Gehaltsangaben bei Lösungen

Eine homogene gasförmige, flüssige oder feste Stoffportion wird als eine *Phase* bezeichnet. Dabei bedeutet der Begriff der Phase einen homogenen Bereich, in dem überall gleiche physikalische Eigenschaften vorliegen. Werden verschiedene Stoffe zu einem Stoffgemisch vereinigt, so entsteht dadurch eine *Mischphase*. Gasförmige Mischphasen werden meistens Gas-mischungen und flüssige Mischphasen werden Lösungen genannt. Für in fester Form vorliegende Mischphasen sind auch die beiden Bezeichnungen Mischkristalle oder feste Lösungen üblich.

Bei einer Lösung wird der in großem Überschuss vorhandene Stoff als Lösemittel (Lösungsmittel) bezeichnet. Er übernimmt die Funktion eines Verteilungsmediums für die zu lösenden Stoffe, die in gasförmiger, flüssiger oder fester Form in das Lösemittel eingebracht werden können.

Dies ist die allgemeine Definition einer Lösung. Wenn es sich aber bei den gelösten Stoffen um Feststoffe handelt, die in einer Flüssigkeit gelöst sind, so bezeichnet man, unabhängig von den vorliegenden Massenverhältnissen, diese Flüssigkeit stets als Lösemittel. Flüssige Lösemittel sind z.B. das Wasser, flüssiges Ammoniak oder Schwefeldioxid, sowie die große Anzahl der organischen Lösemittel. Ist der Gehalt einer Lösung an einem gelösten Stoff gering, dann spricht man von einer verdünnten Lösung. Die quantitative Zusammensetzung einer Lösung wird durch die verschiedenen Arten der Gehaltsangabe einer Lösung an dem gelösten Stoff beschrieben. Die *Gehaltsgrößen* einer Lösung, z.B. die Stoffmengenkonzentration oder der Massenanteil, werden durch entsprechende Kombinationen aus den drei grundlegenden Größen Stoffmenge, Masse und Volumen gebildet. Diese beziehen sich in den Gehaltsgrößen sowohl auf den gelösten Stoff als auch auf die gesamte Lösung.

5.1 Dichte

Dividiert man bei verschiedenen großen Portionen eines Stoffes, die alle den gleichen Druck und die gleiche Temperatur haben, die gemessene Masse durch das jeweils dazugehörige Volumen, so erhält man dabei stets einen gleichen Wert, der als Dichte dieses Stoffes bezeichnet wird. Durch die Dichte wird ein Stoff charakterisiert.

Die Dichte ρ eines Stoffes X ist der Quotient aus der Masse m und dem Volumen V einer Portion dieses Stoffes.

Die Gleichung dafür lautet:

$$\rho(\text{X}) = \frac{m(\text{X})}{V(\text{X})} \quad (5.1)$$

Die Einheit der Dichte ist $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ oder $\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$, bei Gasen ist auch die Angabe $\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ üblich. Der Kehrwert der Dichte, das massenbezogene Volumen eines Stoffes, wird als das *spezifische Volumen* einer Stoffportion bezeichnet. Diese Definition der Dichte setzt voraus, dass die betrachtete Stoffportion homogen ist. Wenn sie z.B. pulverförmig ist, dann enthält sie unterschiedlich große Hohlräume zwischen den Teilchen und ist folglich inhomogen. Eine flüssige Lösung kann in diesem Sinne stets als homogen angesehen werden. Darüber hinaus ist die Dichte noch vom vorliegenden Druck und von der vorliegenden Temperatur abhängig. In der Regel nimmt dabei die Dichte eines Stoffes mit steigender Temperatur ab und mit steigendem Druck zu.

Da in der Stöchiometrie die Chemie der flüssigen Lösungen eine wichtige Rolle spielt, wird in Gl. (5.1) der Zustand einer Lösung durch einen Index gekennzeichnet. Wenn es sich um die Lösung eines Stoffes X handelt, dann gilt für die Dichte ρ_{L} der Lösung dieses Stoffes mit der Masse der Lösung m_{L} und dem Volumen der Lösung V_{L} die Gleichung:

$$\rho_{\text{L}}(\text{X}) = \frac{m_{\text{L}}}{V_{\text{L}}} \quad (5.2)$$

Im Gegensatz zu der Größe $m(X)$, wodurch z.B. in einer bestimmten Gleichung die Masse eines reinen Stoffes X gekennzeichnet wird, handelt es sich folglich bei der neuen Größe m_L um die Masse einer Lösung dieses Stoffes X.

Als Einheit wird bei der Dichte einer Lösung häufig $\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ angegeben. Weiterhin ist bei der Angabe von ρ_L zu berücksichtigen, dass das Volumen einer Lösung und damit auch ρ_L selbst neben dem Druck vor allem von der Temperatur abhängig sind. Aus diesem Grund sollte bei einer Dichte stets mit angegeben werden, für welche Temperatur sie gilt. Dies erfolgt im vorliegenden Buch im Größensymbol der Dichte durch die Angabe eines Index. Demnach bedeutet z.B. $\rho_{L,15}$ die Dichte einer Lösung bei einer Temperatur von 15°C . Der Einfluss des Druckes auf die Dichte einer flüssigen Lösung ist weitaus geringer als der Einfluss der Temperatur, weshalb er hier - außer bei Gasen - nicht extra vermerkt wird. Dabei wird als Druck, wenn nichts anderes gesagt wird, stets der Normaldruck angenommen.

Beispiel 5.1

Wie groß ist das Volumen, das bei 20°C die Masse von 45 g einer Salpetersäurelösung mit einem Massenanteil von 20 % einnimmt, wenn für diese Lösung die Dichte $\rho_{L,20}(\text{HNO}_3, 20\%) = 1,115 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$ beträgt?

Gesucht: V_L

Gegeben: $\rho_{L,20}(\text{HNO}_3, 20\%)$, m_L

Lösung:

Nach Gl. (5.2) gilt:

$$\rho_{L,20}(\text{HNO}_3, 20\%) = \frac{m_L}{V_L} \quad \Leftrightarrow \quad V_L = \frac{m_L}{\rho_{L,20}(\text{HNO}_3, 20\%)}$$

Damit folgt:

$$V_L = \frac{45 \text{ g}}{1,115 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}} = 40,359 \text{ ml}$$

Ergebnis:

Das Volumen von 45 g der Salpetersäurelösung beträgt 40,359 ml.

5.2 Konzentrationen

Während in der Dichte einer Lösung die Masse der gesamten Lösung auf das Lösungsvolumen bezogen ist, interessiert daneben natürlich auch die Menge des gelösten Stoffes. Diese wird in den verschiedenen Angaben der Konzentration erfasst, in welcher der Gehalt der Lösung an dem gelösten Stoff auf das Volumen bezogen wird. Da das Volumen einer Lösung von der Temperatur abhängig ist, sind auch die verschiedenen Angaben der Konzentration temperaturabhängig.

5.2.1 Stoffmengenkonzentration

Die Stoffmengenkonzentration c eines gelösten Stoffes X ist der Quotient aus der Stoffmenge n dieses Stoffes und dem Volumen V_L der Lösung.

Mit dem Stoff X ist meistens eine Verbindung oder eine Ionensorte einer Verbindung gemeint. Die Gleichung lautet:

$$c(X) = \frac{n(X)}{V_L} \quad (5.3)$$

Die Einheit der Stoffmengenkonzentration ist $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$, $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ bzw. auch $\text{mmol} \cdot \text{l}^{-1}$. In der Praxis werden aber zumeist bei gleicher stöchiometrischer Aussage die Einheiten mol/l bzw. mmol/l verwendet, und man nennt die Stoffmengenkonzentration auch kurz die Konzentration eines Stoffes. Die Stoffmengenkonzentration wurde früher als „Molarität“ einer Lösung bezeichnet. Man sprach in diesem Zusammenhang z.B. bei der Stoffmengenkonzentration $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ von einer 1 molaren Salzsäure und verwendete dafür die abgekürzte Schreibweise 1 M HCl.

Beispiel 5.2

In 250 ml einer wässrigen Lösung von Kaliumhydroxid sind 25 g dieses Salzes gelöst. Wie groß ist die Stoffmengenkonzentration der Kalilauge?

Gesucht: $c(\text{KOH})$

Gegeben: V_L , $M(\text{KOH})$, $m(\text{KOH})$

Lösung:

Nach Gl. (5.3) gilt:

$$c(\text{KOH}) = \frac{n(\text{KOH})}{V_L}$$

Mit Gl. (3.2) ergibt sich zunächst für die Stoffmenge:

$$n(\text{KOH}) = \frac{m(\text{KOH})}{M(\text{KOH})} = \frac{25 \text{ g}}{56,1056 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,4456 \text{ mol}$$

Und damit:

$$c(\text{KOH}) = \frac{0,4456 \text{ mol}}{0,250 \text{ l}} = 1,7824 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

Ergebnis:

Die Stoffmengenkonzentration der Kalilauge beträgt $1,7824 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

Beispiel 5.3

Ein Volumen von 400 ml einer wässrigen sauren Lösung enthält 9,74 g gelöstes Eisen (III)-chlorid. Berechnen Sie die Stoffmengenkonzentration der damit gelösten Chloridionen.

Gesucht: $c(\text{Cl}^-)$

Gegeben: V_L , $m(\text{FeCl}_3)$, $M(\text{FeCl}_3)$

Lösung:

Nach Gl. (5.3) ist:

$$c(\text{Cl}^-) = \frac{n(\text{Cl}^-)}{V_L}$$

Da das Eisen (III)-chlorid hierbei vollständig in seine Ionenbestandteile dissoziiert ist, gilt die Stoffmengenrelation:

$$n(\text{Cl in FeCl}_3) = 3 n(\text{FeCl}_3) = n(\text{Cl}^-)$$

Darin ist die Stoffmenge $n(\text{Cl}^-)$ die Stoffmenge des gelösten Chlorids.

Nach Gl. (3.2) gilt:

$$n(\text{FeCl}_3) = \frac{m(\text{FeCl}_3)}{M(\text{FeCl}_3)} = \frac{9,74 \text{ g}}{162,204 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,060 \text{ mol}$$

Gemäß der Stoffmengenrelation folgt für $n(\text{Cl}^-)$:

$$n(\text{Cl}^-) = 3 \cdot 0,060 \text{ mol} = 0,180 \text{ mol}$$

Und damit:

$$c(\text{Cl}^-) = \frac{0,180 \text{ mol}}{0,400 \text{ l}} = 0,450 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

Ergebnis:

Die Stoffmengenkonzentration der Chloridionen beträgt $0,450 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

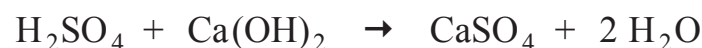
5.2.2 Äquivalentkonzentration

Die vollständige Umsetzung einer Phosphorsäure mit Natronlauge wird durch folgende chemische Reaktionsgleichung beschrieben (s. dazu auch Kap. 6.3.6 Neutralisation):

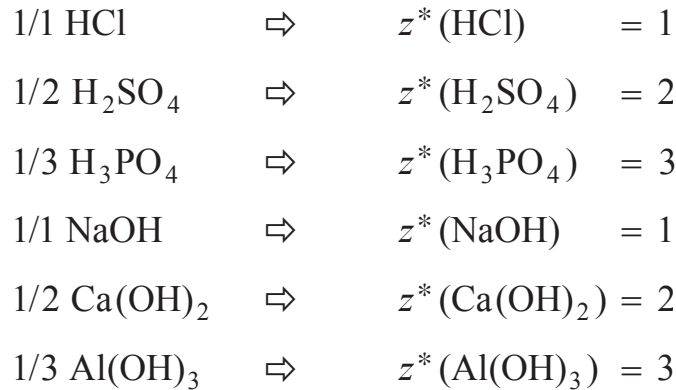


Demnach reagieren dabei 3 Teilchen NaOH mit 1 Teilchen H_3PO_4 unter Bildung von Natriumphosphat und Wasser. Bei dieser Neutralisationsreaktion setzt sich also stets 1 Teilchen NaOH mit 1/3 Teilchen H_3PO_4 um, d.h. dass 1/3 Teilchen H_3PO_4 damit 1 Teilchen NaOH gleichwertig, man sagt *äquivalent*, ist. Der Bruchteil von 1/3 Teilchen H_3PO_4 wird als ein *Äquivalentteilchen* oder *Äquivalent* (hier ein Neutralisationsäquivalent) bezeichnet, und die Anzahl der Äquivalente je Teilchen H_3PO_4 wird dann die *Äquivalenzzahl* z^* genannt. Bei dieser Reaktion ist daher $z^* = 3$ und gibt an, wie viel Protonen ein Teilchen H_3PO_4 dabei liefert.

Betrachtet man als eine weitere Reaktion die Neutralisation von Schwefelsäure mit dem basisch reagierenden Salz Calciumhydroxid, so erhält man dafür die folgende chemische Reaktionsgleichung:



Zunächst ist nach dem oben Gesagten $z^*(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2$. Die Äquivalenzzahl $z^*(\text{Ca}(\text{OH})_2)$ beträgt dann ebenfalls 2. Diese gibt jetzt an, wie viel Hydroxidionen 1 Teilchen $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bei der Reaktion liefert. Generell gilt bei einer Neutralisation zwischen den in den folgenden Beispielen angegebenen Säuren und Basen, dass dabei stets 1 Äquivalent den genannten Bruchteilen eines Teilchens entspricht, und zwar unabhängig von der chemischen Reaktionsgleichung.



In Reaktionsgleichungen stehen aber nicht nur Teilchen, sondern auch Stoffmengen (s. Kap. 3.4). Während 1 Äquivalent NaOH aus einem Teilchen besteht, ist die Äquivalentstoffmenge $n_{\text{eq}}(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol}$. Für die Umsetzung von Phosphorsäure mit Natriumhydroxid lautet die Stoffmengenrelation:

$$\frac{n_{\text{R}}(\text{H}_3\text{PO}_4)}{n_{\text{R}}(\text{NaOH})} = \frac{1}{3} \quad \Leftrightarrow \quad n_{\text{R}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{1}{3} n_{\text{R}}(\text{NaOH})$$

Setzt man in die Stoffmengenrelation für die Stoffmenge $n_{\text{R}}(\text{NaOH})$ die Äquivalentstoffmenge $n_{\text{eq}}(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol}$ ein, dann ergibt sich dadurch die Äquivalentstoffmenge der Phosphorsäure.

$$n_{\text{eq}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{1}{3} \text{ mol}$$

Es zeigt sich also, dass alle Betrachtungen über den Bruchteil eines Teilchens ebenso für den entsprechenden Bruchteil seiner Stoffmenge gelten.

Durch die Äquivalentstoffmenge ist für einen Stoff X nach der Gl. (5.3) auch seine Äquivalentkonzentration c_{eq} definiert, sie lautet:

$$c_{\text{eq}}(\text{X}) = \frac{n_{\text{eq}}(\text{X})}{V_{\text{L}}} \quad (5.4)$$

Mit der Definition der Äquivalentstoffmenge folgt allgemein bei einer Neutralisation (s. Kap. 6.3.6) für den Wert der Äquivalentkonzentration der dabei eingesetzten Säuren und Basen z.B.:

$$\begin{array}{llll} \text{für HCl} & \Rightarrow & c_{\text{eq}}(\text{HCl}) & = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \\ \text{für H}_2\text{SO}_4 & \Rightarrow & c_{\text{eq}}(\text{H}_2\text{SO}_4) & = 1/2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \\ \text{für H}_3\text{PO}_4 & \Rightarrow & c_{\text{eq}}(\text{H}_3\text{PO}_4) & = 1/3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \\ \text{für NaOH} & \Rightarrow & c_{\text{eq}}(\text{NaOH}) & = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \\ \text{für Ca(OH)}_2 & \Rightarrow & c_{\text{eq}}(\text{Ca(OH)}_2) & = 1/2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \\ \text{für Al(OH)}_3 & \Rightarrow & c_{\text{eq}}(\text{Al(OH)}_3) & = 1/3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \end{array}$$

Für die Äquivalentkonzentration ist, wie hier am Beispiel der Schwefelsäure dargestellt werden soll, auch noch folgende Schreibweise üblich:

$$c_{\text{eq}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = c(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4)$$

Die Äquivalentkonzentration wurde früher als „Normalität“ mit der Einheit $\text{Val} \cdot \text{l}^{-1}$ bezeichnet. Dabei entsprach 1 Val (= 1 Grammäquivalent) bei einer Neutralisation von z.B. Natronlauge mit Schwefelsäure der Stoffmenge 1 mol NaOH und 0,5 mol H_2SO_4 , d.h. dass 39,9971 g NaOH der Masse 49,0392 g H_2SO_4 äquivalent waren. Damit galt dann auf den Liter bezogen:

$$\begin{array}{l} c_{\text{eq}}(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} = 1 \text{ Val} \cdot \text{l}^{-1} \\ c_{\text{eq}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} = 1 \text{ Val} \cdot \text{l}^{-1} \end{array}$$

Eine 1 normale Schwefelsäure mit der Abkürzung 1 n H_2SO_4 hatte demnach die Stoffmengenkonzentration $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Generell sprach man dabei von Normallösungen. Die Einheit Val und der Begriff der Normalität mit der Konzentrationseinheit $\text{Val} \cdot \text{l}^{-1}$ sind aber nicht mehr zulässig.

Alle hier genannten Begriffe wie Äquivalent, Äquivalentzahl, Äquivalentstoffmenge oder Äquivalentkonzentration gelten im übertragenen Sinn allgemein für Ionenreaktionen, auch für Redoxreaktionen (s. Kap. 8.3). Ein *Redoxäquivalent* kennzeichnet ein Teilchen oder den Bruchteil eines Teilchens, das bei einer Redoxreaktion ein Elektron aufnehmen oder abgeben kann. Und ein *Ionenäquivalent* (s. Kap. 8.6.4) kennzeichnet dabei ein Teilchen oder den Bruchteil eines Teilchens, das entweder eine positive oder eine negative Ladung trägt.

Weil aber der Bruchteil eines Teilchens chemisch nicht definiert ist, kommt einem Äquivalentteilchen und damit der Äquivalentkonzentration auch keine reale Bedeutung zu. Außerdem wird durch die Stoffmengenrelationen, die ja direkt aus der eine Reaktion beschreibenden Gleichung hervorgehen, das Mengenverhältnis der miteinander reagierenden Teilchen oder Stoffmengen eindeutig festgelegt und damit bestimmt. Deswegen ist die hier erläuterte Betrachtungsweise von äquivalenten Stoffmengen und von Äquivalentkonzentrationen bei stöchiometrischen Berechnungen nicht erforderlich.

5.2.3 Massenkonzentration

Die Massenkonzentration β eines gelösten Stoffes X ist der Quotient aus der Masse m dieses Stoffes und dem Volumen der Lösung V_L .

Mit dem Stoff X ist meistens wieder eine Verbindung oder eine Ionensorte einer Verbindung gemeint. Die Gleichung lautet:

$$\beta(X) = \frac{m(X)}{V_L} \quad (5.5)$$

Die Einheit der Massenkonzentration ist häufig $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$, $\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ oder auch $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$. In der stöchiometrischen Praxis wird aber stattdessen zu-meist die Form g/l bzw. mg/l als Einheit verwendet, wobei wiederum die stöchiometrische Aussage der beiden Formen der Einheit die Gleiche ist.

Beispiel 5.4

Wie viel Gramm Wasser werden bei einer Temperatur von 20 °C benötigt, um mit einer Masse von 35 g Natriumhydroxid eine Natronlauge der Massenkonzentration $\beta(\text{NaOH}) = 200 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ herstellen zu können? Die Dichte der Natronlauge beträgt $1,185 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$.

Gesucht: $m(\text{H}_2\text{O})$

Gegeben: $m(\text{NaOH})$, $\beta(\text{NaOH})$, $\rho_{\text{L},20}(\text{NaOH})$

Lösung:

Nach Gl. (5.5) ist:

$$\beta(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{NaOH})}{V_{\text{L}}} \quad \Leftrightarrow \quad V_{\text{L}} = \frac{m(\text{NaOH})}{\beta(\text{NaOH})}$$

Damit ergibt sich:

$$V_{\text{L}} = \frac{35 \text{ g}}{200 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}} = 0,175 \text{ l}$$

Die Masse dieses Lösungsvolumens lässt sich mit Gl. (5.2) über die Dichte der Lösung berechnen.

$$m_{\text{L}} = V_{\text{L}} \cdot \rho_{\text{L},20}(\text{NaOH}) = 0,175 \text{ l} \cdot 1,185 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1} \cdot \frac{1000 \text{ ml}}{1} = 207,375 \text{ g}$$

Die Masse der Lösung ist aber die Summe aus der Masse des Natriumhydroxids und der Masse des reinen Wassers, so dass sich zwischen diesen beiden Größen die folgende Beziehung aufstellen lässt:

$$m_{\text{L}} = m(\text{NaOH}) + m(\text{H}_2\text{O}) \quad \Leftrightarrow \quad m(\text{H}_2\text{O}) = m_{\text{L}} - m(\text{NaOH})$$

Für die Masse des Wassers erhält man so:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 207,375 \text{ g} - 35 \text{ g} = 172,375 \text{ g}$$

Ergebnis:

Zur Herstellung der Natronlauge werden 172,375 g Wasser benötigt.

Zwischen der Massenkonzentration und der Stoffmengenkonzentration einer Lösung desselben Stoffes X besteht ein einfacher stöchiometrischer Zusammenhang. Denn nach den Gln. (5.5) und (3.2) gilt für diesen Stoff:

$$\beta(X) = \frac{m(X)}{V_L} \quad \text{und} \quad m(X) = n(X) \cdot M(X)$$

Durch Einsetzen der zweiten Gleichung in die erste folgt:

$$\beta(X) = \frac{n(X) \cdot M(X)}{V_L} = \frac{n(X)}{V_L} \cdot M(X)$$

Und damit:

$$\beta(X) = c(X) \cdot M(X) \quad (5.6)$$

Anhand dieser Gleichung lassen sich also Stoffmengen- und Massenkonzentration eines gelöst vorliegenden Stoffes problemlos ineinander umrechnen.

Beispiel 5.5

Wie groß ist die Massenkonzentration einer wässrigen Lösung von Natriumoxalat, wenn seine Stoffmengenkonzentration $c(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ beträgt?

Gesucht: $\beta(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)$

Gegeben: $M(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)$, $c(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)$

Lösung:

Nach Gl. (5.6) gilt:

$$\beta(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = c(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot M(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)$$

Mit der molaren Masse $M(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 133,9986 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ergibt sich damit:

$$\beta(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot 133,9986 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 6,6999 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$$

Ergebnis:

Die Massenkonzentration der Lösung von Natriumoxalat beträgt $6,6999 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$.

Beispiel 5.6

Ein Lösungsvolumen von 95 ml enthält 300 mg der Verbindung Kaliumpermanganat (KMnO_4). Berechnen Sie die Stoffmengenkonzentration $c(\text{KMnO}_4)$.

Gesucht: $c(\text{KMnO}_4)$ *Gegeben:* V_L , $m(\text{KMnO}_4)$, $M(\text{KMnO}_4)$ *Lösung:*

Nach Gl. (5.6) gilt:

$$\beta(\text{KMnO}_4) = c(\text{KMnO}_4) \cdot M(\text{KMnO}_4) \quad \Leftrightarrow \quad c(\text{KMnO}_4) = \frac{\beta(\text{KMnO}_4)}{M(\text{KMnO}_4)}$$

Die benötigte Massenkonzentration wird dabei nach Gl. (5.5) berechnet.

$$\beta(\text{KMnO}_4) = \frac{m(\text{KMnO}_4)}{V_L} = \frac{0,300 \text{ g}}{0,095 \text{ l}} = 3,158 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$$

Mit $M(\text{KMnO}_4) = 158,0339 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ folgt damit für die gesuchte Stoffmengenkonzentration:

$$c(\text{KMnO}_4) = \frac{3,158 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}}{158,0339 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,0200 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

*Ergebnis:*Die Stoffmengenkonzentration beträgt $c(\text{KMnO}_4) = 0,0200 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

5.2.4 Volumenkonzentration

Die Volumenkonzentration σ einer gelösten Komponente Ko ist der Quotient aus dem Volumen dieser Komponente (vor dem Lösevorgang) und dem Volumen V_L der fertigen Lösung.

Die Gleichung dafür lautet:

$$\sigma(\text{Ko}) = \frac{V(\text{Ko})}{V_L} \quad (5.7)$$

Da im Zähler und im Nenner von Gl. (5.7) jeweils Volumina stehen, ergibt sich als Einheit der Volumenkonzentration je nach Angabe dieser Ein-

zelvolumina z.B. $l \cdot l^{-1}$, $ml \cdot l^{-1}$ oder auch $l \cdot m^{-3}$. Durch Kürzen erhält man daraus 1 bzw. eine Zehnerpotenz, bei den angegebenen Einheiten:

$$l \cdot l^{-1} = 1 \quad , \quad ml \cdot l^{-1} = 10^{-3} \quad , \quad l \cdot m^{-3} = 10^{-3}$$

$$\text{Beispiel: } \sigma(\text{CsF}) = 12,6 l \cdot m^{-3} = 1,26 \cdot 10^{-2}$$

Für die relative Volumenkonzentration σ_{rel} in der Einheit Prozent gilt die folgende Gleichung:

$$\sigma_{\text{rel}}(\text{Ko}) = \sigma(\text{Ko}) \cdot 100 \% \quad (5.8)$$

Beispiel 5.7

Ein Volumen von 480 ml einer Lösung des Alkohols Methanol (CH_3OH) in Wasser enthält bei 15°C eine Masse von 54 g Methanol. Die Dichte des reinen Alkohols beträgt $\rho_{15}(\text{CH}_3\text{OH}) = 0,7958 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$. Wie groß ist $\sigma_{\text{rel}}(\text{CH}_3\text{OH})$ in dieser Lösung?

Gesucht: $\sigma_{\text{rel}}(\text{CH}_3\text{OH})$ *Gegeben:* V_L , $m(\text{CH}_3\text{OH})$, $\rho_{15}(\text{CH}_3\text{OH})$

Lösung:

Nach den Gln. (5.8) und (5.7) gilt:

$$\sigma_{\text{rel}}(\text{CH}_3\text{OH}) = \sigma(\text{CH}_3\text{OH}) \cdot 100 \% \quad \text{und} \quad \sigma(\text{CH}_3\text{OH}) = \frac{V(\text{CH}_3\text{OH})}{V_L}$$

Das Volumen des Methanols ergibt sich dabei mit Gl. (5.1) aus der Dichte:

$$V(\text{CH}_3\text{OH}) = \frac{m(\text{CH}_3\text{OH})}{\rho_{15}(\text{CH}_3\text{OH})} = \frac{54 \text{ g}}{0,7958 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}} = 67,8562 \text{ ml}$$

Damit folgt:

$$\sigma(\text{CH}_3\text{OH}) = \frac{67,8562 \text{ ml}}{480 \text{ ml}} = 0,141$$

Und:

$$\sigma_{\text{rel}}(\text{CH}_3\text{OH}) = 0,141 \cdot 100 \% = 14,1 \%$$

Ergebnis:

Die Lösung hat die relative Volumenkonzentration $\sigma_{\text{rel}}(\text{CH}_3\text{OH}) = 14,1 \%$.

Bei idealen Mischungen, wie z.B. bei Gasmischungen, verhalten sich die Volumina der einzelnen Komponenten additiv. Demnach ist dabei das Gesamtvolumen der hergestellten Mischung genauso groß wie die Summe der Volumina der Komponenten. Im Fall von nichtidealen Mischungen, speziell bei flüssigen Mischungen, ist bei der Mischung der Komponenten eine Volumenkontraktion oder Volumendilatation zu berücksichtigen. Darunter ist zu verstehen, dass die Summe der Volumina der Komponenten größer (bei Volumenkontraktion) oder kleiner (bei Volumendilatation) ist als das tatsächliche Gesamtvolumen der Mischung. Eine Volumenkontraktion tritt z.B. beim Mischen von Ethanol mit Wasser oder von Schwefelsäure mit Wasser auf. Eine Volumendilatation ist hingegen nur von wenigen flüssigen Mischungen bekannt. Ein solches reales Mischungsverhalten ist zu berücksichtigen, wenn Lösungen (Mischungen) vorgegebener Volumenkonzentration hergestellt werden sollen. Dazu müssen dann die Dichten sowohl der reinen Komponenten als auch der fertigen Lösung bekannt sein, die entsprechenden Tabellenwerken entnommen werden können.

Beispiel 5.8

Wie viel ml des Alkohols Ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) und wie viel ml Wasser werden zur Herstellung eines Volumens von 450 ml einer Lösung mit der relativen Volumenkonzentration $\sigma_{\text{rel}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 43\%$ benötigt? Die Temperatur beträgt einheitlich 20°C , die erforderlichen Dichten werden Tabellenwerken entnommen.

Gesucht: $V(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$, $V(\text{H}_2\text{O})$

Gegeben: $\sigma_{\text{rel}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$, $\rho_{20}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$, $\rho_{20}(\text{H}_2\text{O})$, $\rho_{\text{L},20}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, 43\%)$

Lösung:

Zunächst ergibt sich die Volumenkonzentration der Lösung aus Gl. (5.8):

$$\sigma(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = \frac{\sigma_{\text{rel}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}{100\%} = \frac{43\%}{100\%} = 0,43$$

Damit wird jetzt nach Gl. (5.7) das Volumen des Ethanols berechnet.

$$\sigma(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = \frac{V(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}{V_{\text{L}}} \quad \Leftrightarrow \quad V(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = V_{\text{L}} \cdot \sigma(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$$

⇓

$$V(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 450 \text{ ml} \cdot 0,43 = 193,50 \text{ ml}$$

Wegen der Volumenkontraktion müssen die Volumina der einzelnen Komponenten über deren Massen berechnet werden. Die dazu erforderlichen Dichten sind:

$$\begin{aligned}\rho_{20}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) &= 0,7892 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1} & \rho_{20}(\text{H}_2\text{O}) &= 0,9982 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1} \\ \rho_{\text{L},20}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, 43 \%) &= 0,9431 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}\end{aligned}$$

Damit ist nach den Gln. (5.1) und (5.2):

Für das reine $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$:

$$\begin{aligned}m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) &= V(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \cdot \rho_{20}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \\ &= 193,50 \text{ ml} \cdot 0,7892 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1} = 152,710 \text{ g}\end{aligned}$$

Für die Lösung:

$$\begin{aligned}m_{\text{L}} &= V_{\text{L}} \cdot \rho_{\text{L},20}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, 43 \%) \\ &= 450 \text{ ml} \cdot 0,9431 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1} = 424,395 \text{ g}\end{aligned}$$

Die Differenz zwischen der Masse der Lösung m_{L} und der Masse des reinen Ethanols $m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ ergibt dann die Masse des Wassers.

$$\begin{aligned}m(\text{H}_2\text{O}) &= m_{\text{L}} - m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \\ &= 424,395 \text{ g} - 152,710 \text{ g} = 271,685 \text{ g}\end{aligned}$$

Mit der Dichte des Wassers folgt daraus:

$$V(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{\rho_{20}(\text{H}_2\text{O})} = \frac{271,685 \text{ g}}{0,9982 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}} = 272,175 \text{ ml}$$

Ergebnis:

Für die Lösung werden 193,50 ml Ethanol und 272,175 ml Wasser benötigt.

Würde man nur die Differenz zwischen dem Volumen der Lösung und dem Volumen des reinen Ethanols bilden, so würde das Ergebnis mit 256,50 ml für das Volumen des Wassers wegen der Volumenkontraktion zu niedrig ausfallen.

5.3 Molalität

Die Molalität b eines gelösten Stoffes X ist der Quotient aus der Stoffmenge n dieses Stoffes und aus der Masse m_{Lm} des Lösemittels.

Der Stoff X ist dabei in den meisten Fällen eine Verbindung oder aber eine Ionensorte einer Verbindung. Die entsprechende Definitionsgleichung für die Molalität lautet:

$$b(\text{X}) = \frac{n(\text{X})}{m_{\text{Lm}}} \quad (5.9)$$

Als Einheit der Molalität wird häufig $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ verwendet. Während bei der Stoffmengenkonzentration (s. dazu Gl. (5.3)) die Stoffmenge des gelösten Stoffes auf das Volumen der gesamten Lösung bezogen wird, steht also bei der Molalität die Masse des reinen Lösemittels im Nenner der Definitionsgleichung. Da in Gl. (5.9) keine temperaturabhängigen Größen enthalten sind, hängt die Molalität selbst ebenfalls nicht von der Temperatur ab.

Die Molalität wird vor allem bei bestimmten physikalisch-chemischen Berechnungen angewendet, z.B. bei der Berechnung der molaren Masse eines gelöst vorliegenden Stoffes aus der Gefrierpunktserniedrigung oder der Siedepunktserhöhung des Lösemittels.

Beispiel 5.9

Eine Portion von 25 g des Salzes Natriumbromid wird in 400 g reinem Wasser gelöst. Wie groß ist die Molalität dieser wässrigen Lösung?

Gesucht: $b(\text{NaBr})$

Gegeben: $m(\text{NaBr})$, $M(\text{NaBr})$, $m_{\text{Lm}} = m(\text{H}_2\text{O})$

Lösung:

Nach Gl. (5.9) gilt zunächst:

$$b(\text{NaBr}) = \frac{n(\text{NaBr})}{m(\text{H}_2\text{O})}$$

Mit Gl. (3.2) ergibt sich für die Stoffmenge:

$$n(\text{NaBr}) = \frac{m(\text{NaBr})}{M(\text{NaBr})} = \frac{25 \text{ g}}{102,894 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,243 \text{ mol}$$

Damit folgt für die Molalität:

$$b(\text{NaBr}) = \frac{0,243 \text{ mol}}{0,400 \text{ kg}} = 0,608 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Ergebnis:

Die Molalität der Lösung von Natriumbromid beträgt $0,608 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Beispiel 5.10

Ein Volumen von 125 ml einer wässrigen Ammoniaklösung enthält die Stoffmenge 0,34 mol Ammoniak. Die Lösung hat eine Temperatur von 20°C , ihre Dichte beträgt $\rho_{\text{L},20}(\text{NH}_3) = 0,978 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$. Berechnen Sie die Molalität $b(\text{NH}_3)$.

Gesucht: $b(\text{NH}_3)$ *Gegeben:* V_{L} , $n(\text{NH}_3)$, $M(\text{NH}_3)$, $\rho_{\text{L},20}(\text{NH}_3)$

Lösung:

Nach Gl. (5.9) gilt für die Molalität:

$$b(\text{NH}_3) = \frac{n(\text{NH}_3)}{m(\text{H}_2\text{O})}$$

Die Masse der Ammoniaklösung m_{L} ist die Summe aus der Masse des reinen Ammoniaks und der Masse des reinen Wassers, so dass dadurch folgt:

$$m_{\text{L}} = m(\text{NH}_3) + m(\text{H}_2\text{O}) \quad \Leftrightarrow \quad m(\text{H}_2\text{O}) = m_{\text{L}} - m(\text{NH}_3)$$

Die Masse des Ammoniaks lässt sich nach Gl. (3.2) berechnen und ergibt sich dabei mit $M(\text{NH}_3) = 17,0304 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ zu $m(\text{NH}_3) = 5,7903 \text{ g}$. Die Masse der Ammoniaklösung wird dann mit Hilfe von Gl. (5.2) über deren gegebene Dichte ermittelt.

$$m_{\text{L}} = V_{\text{L}} \cdot \rho_{\text{L},20}(\text{NH}_3) = 125 \text{ ml} \cdot 0,978 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1} = 122,250 \text{ g}$$

Damit folgt für die Masse des Lösemittels Wasser:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 122,250 \text{ g} - 5,7903 \text{ g} = 116,460 \text{ g}$$

Und in der üblichen Einheit ergibt sich somit für die Molalität:

$$b(\text{NH}_3) = \frac{0,34 \text{ mol}}{0,116460 \text{ kg}} = 2,919457 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Ergebnis:

Die Molalität der Ammoniaklösung beträgt $2,919457 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Anmerkung: Die für praktische Zwecke unnötige Genauigkeit ergibt sich hier aus den im vorliegenden Buch stets angewendeten Rundungsregeln, s. dazu Kap. 2.2.

5.4 Anteilsgrößen

In einer Mischphase beschreibt eine Anteilsgröße das Verhältnis der drei Größen n , m oder V einer Komponente zur Summe der entsprechend gleichen Größen aller Komponenten der Mischphase. Ist diese Mischphase flüssig, so wird sie als Lösung bezeichnet, und das Lösemittel ist dann eine Komponente der Mischphase.

5.4.1 Stoffmengenanteil

Der Stoffmengenanteil x einer Mischphasenkomponente Ko_1 ist der Quotient aus der Stoffmenge dieser Komponente und der Summe der Stoffmengen aller Mischphasenkomponenten $\text{Ko}_1, \text{Ko}_2, \text{Ko}_3 \dots \text{Ko}_n$.

Bei den Komponenten handelt es sich um Reinstoffe. Liegen z.B. drei Komponenten vor, so lautet in diesem Fall die Definitionsgleichung für den Stoffmengenanteil der 1. Komponente:

$$x(\text{Ko}_1) = \frac{n(\text{Ko}_1)}{n(\text{Ko}_1) + n(\text{Ko}_2) + n(\text{Ko}_3)} \quad (5.10a)$$

Der Stoffmengenanteil der 2. Komponente lässt sich dann entsprechend nach folgender Gleichung berechnen:

$$x(\text{Ko}_2) = \frac{n(\text{Ko}_2)}{n(\text{Ko}_1) + n(\text{Ko}_2) + n(\text{Ko}_3)} \quad (5.10b)$$

Auf die gleiche Weise kann die Berechnung des Stoffmengenanteils für die dritte Komponente der Mischphase oder auch für jede weitere Komponente einer anderen Mischphase durchgeführt werden, die sich dann aus mehr als drei Komponenten zusammensetzt. Da in diesen Gleichungen sowohl im Zähler als auch im Nenner jeweils Stoffmengen stehen, ergibt sich die Einheit eines Stoffmengenanteils je nach Angabe der Stoffmengen zu z.B. $\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\text{mmol} \cdot \text{mol}^{-1}$ oder auch $\mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$. Durch Kürzen erhält man daraus 1 bzw. eine Zehnerpotenz, hier folgt also:

$$\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1} = 1 \quad , \quad \text{mmol} \cdot \text{mol}^{-1} = 10^{-3} \quad , \quad \mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1} = 10^{-6}$$

$$\text{Beispiel: } x(\text{KCN}) = 4,3 \text{ mmol} \cdot \text{mol}^{-1} = 4,3 \cdot 10^{-3}$$

Die Angabe des Stoffmengenanteils einer Komponente einer Mischphase erfolgt häufig in der Einheit Prozent. Aus diesem Grund wird der relative Stoffmengenanteil x_{rel} definiert. In allgemeiner Form für eine beliebige Komponente lautet die zugehörige Gleichung:

$$x_{\text{rel}}(\text{Ko}) = x(\text{Ko}) \cdot 100 \% \quad (5.11)$$

Der Stoffmengenanteil wurde früher als „Molenbruch“ bezeichnet. Er hängt weder vom Druck noch von der Temperatur ab, sondern nur von der Zusammensetzung der Mischphase. Aus den Gln. (5.10 a) bzw. (5.10 b) geht hervor, dass die Summe der Stoffmengenanteile aller Komponenten einer Mischphase stets 1 ergeben muss. Der Stoffmengenanteil wird bei einigen grundsätzlichen Betrachtungen, vor allem auf dem Gebiet der chemischen Thermodynamik, z.B. beim osmotischen Druck, angewendet.

Beispiel 5.11

Ein Volumen von 100 ml Natronlauge enthält bei 20 °C 30,6 g gelöstes Natriumhydroxid. Berechnen Sie den relativen Stoffmengenanteil $x_{\text{rel}}(\text{NaOH})$ in Prozent, wenn die Dichte der Natronlauge $\rho_{\text{L},20}(\text{NaOH}) = 1,265 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$ beträgt.

Gesucht: $x_{\text{rel}}(\text{NaOH})$ *Gegeben:* V_{L} , $m(\text{NaOH})$, $M(\text{NaOH})$, $\rho_{\text{L},20}(\text{NaOH})$

Lösung:

Die Mischphase Natronlauge besteht aus den beiden Komponenten Natriumhydroxid und Wasser, wodurch für den Stoffmengenanteil $x(\text{NaOH})$ nach Gl. (5.10 a) bzw. (5.10b) resultiert:

$$x(\text{NaOH}) = \frac{n(\text{NaOH})}{n(\text{NaOH}) + n(\text{H}_2\text{O})}$$

Zunächst folgt aus Gl. (3.2):

$$n(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{NaOH})}{M(\text{NaOH})} = \frac{30,6 \text{ g}}{39,9971 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,7651 \text{ mol}$$

Die Masse der Natronlauge m_{L} ist die Summe aus der Masse des Natriumhydroxids und der Masse des Wassers, also gilt:

$$m_{\text{L}} = m(\text{NaOH}) + m(\text{H}_2\text{O}) \quad \Leftrightarrow \quad m(\text{H}_2\text{O}) = m_{\text{L}} - m(\text{NaOH})$$

Die unbekannte Größe m_{L} lässt sich nach Gl. (5.2) über die gegebene Dichte der Natronlauge berechnen.

$$m_{\text{L}} = V_{\text{L}} \cdot \rho_{\text{L},20}(\text{NaOH}) = 100 \text{ ml} \cdot 1,265 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1} = 126,500 \text{ g}$$

Damit ergibt sich für die Masse des Wassers:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 126,500 \text{ g} - 30,6 \text{ g} = 95,900 \text{ g}$$

Diese 95,900 g H_2O entsprechen dann wieder nach Gl. (3.2) unter Verwendung von $M(\text{H}_2\text{O}) = 18,0152 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ der Stoffmenge $n(\text{H}_2\text{O}) = 5,3233 \text{ mol}$, so dass nun der gesuchte Stoffmengenanteil berechnet werden kann.

$$x(\text{NaOH}) = \frac{0,7651 \text{ mol}}{0,7651 \text{ mol} + 5,3233 \text{ mol}} = 0,1257 \frac{\text{mol}}{\text{mol}} = 0,1257$$

Für den relativen Stoffmengenanteil $x_{\text{rel}}(\text{NaOH})$ folgt schließlich nach Gl. (5.11) der Wert 12,57 %.

Ergebnis:

Der relative Stoffmengenanteil $x_{\text{rel}}(\text{NaOH})$ der Natronlauge beträgt 12,57 %.

Beispiel 5.12

Wie viel g Wasser müssen zu einer alkoholischen Mischung, die aus 85 g Methanol und 68 g Ethanol besteht, zugefügt werden, damit sein Stoffmengenanteil in der dadurch entstandenen neuen Mischung 0,4 beträgt?

Gesucht: $m(\text{H}_2\text{O})$ *Gegeben:* $m(\text{CH}_3\text{OH})$, $m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$, $M(\text{CH}_3\text{OH})$,
 $M(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$, $M(\text{H}_2\text{O})$, $x(\text{H}_2\text{O})$

Lösung:

Nach Gl. (5.10a) gilt für den Stoffmengenanteil des Wassers:

$$x(\text{H}_2\text{O}) = \frac{n(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{H}_2\text{O}) + n(\text{CH}_3\text{OH}) + n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}$$

Dafür werden zunächst mit den in der Aufgabe gegebenen Massen der beiden Alkohole nach Gl. (3.2) deren Stoffmengen berechnet.

$$n(\text{CH}_3\text{OH}) = \frac{m(\text{CH}_3\text{OH})}{M(\text{CH}_3\text{OH})} = \frac{85 \text{ g}}{32,0417 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 2,6528 \text{ mol}$$

$$n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = \frac{m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}{M(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})} = \frac{68 \text{ g}}{46,0682 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1,4761 \text{ mol}$$

Jetzt kann mit der Gleichung des Stoffmengenanteils $x(\text{H}_2\text{O})$ die Bestimmungsgleichung für die benötigte Stoffmenge $n(\text{H}_2\text{O})$ aufgestellt werden, sie lautet:

$$0,4 = \frac{n(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{H}_2\text{O}) + 2,6528 \text{ mol} + 1,4761 \text{ mol}}$$

Diese Bestimmungsgleichung wird nach $n(\text{H}_2\text{O})$ aufgelöst, so dass sich auf diese Weise ergibt:

$$0,4 \cdot (n(\text{H}_2\text{O}) + 4,1289 \text{ mol}) = n(\text{H}_2\text{O}) \quad \Leftrightarrow \quad n(\text{H}_2\text{O}) = 2,7527 \text{ mol}$$

Nach Gl. (3.2) entspricht das der Masse:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = n(\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{H}_2\text{O}) = 2,7527 \cdot 18,0152 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 49,5904 \text{ g}$$

Ergebnis:

Zu der alkoholischen Mischung müssen 49,5904 g Wasser zugefügt werden.

5.4.2 Massenanteil

Der Massenanteil w einer Mischphasenkomponente Ko_1 ist der Quotient aus der Masse dieser Komponente und der Summe der Massen von allen Mischphasenkomponenten $\text{Ko}_1, \text{Ko}_2, \text{Ko}_3 \dots \text{Ko}_n$.

Liegen in der Mischphase z.B. drei Komponenten vor, so lautet die Definitionsgleichung für den Massenanteil der 1. Komponente:

$$w(\text{Ko}_1) = \frac{m(\text{Ko}_1)}{m(\text{Ko}_1) + m(\text{Ko}_2) + m(\text{Ko}_3)} \quad (5.12a)$$

Der Massenanteil der 2. Komponente wird dann entsprechend nach der Gl. (5.12b) berechnet.

$$w(\text{Ko}_2) = \frac{m(\text{Ko}_2)}{m(\text{Ko}_1) + m(\text{Ko}_2) + m(\text{Ko}_3)} \quad (5.12b)$$

Auf die gleiche Weise kann die Berechnung des Massenanteils für die dritte Komponente der Mischphase oder auch für jede weitere Komponente einer anderen Mischphase durchgeführt werden, die sich aus mehr als drei Komponenten zusammensetzt. Wenn es sich bei der Mischphase um eine flüssige Lösung handelt, so ist in diesem Fall die nachfolgende Definition eines Massenanteils üblich:

Der Massenanteil w einer gelösten Komponente K_o ist der Quotient aus der Masse dieser Komponente und der Masse der gesamten Lösung m_L .

Die Gleichung dafür lautet:

$$w(K_o) = \frac{m(K_o)}{m_L} \quad (5.13)$$

Denn die Masse einer Lösung ist ja gleich der Summe der Massen aller Komponenten dieser Lösung, die Nenner der Gln. (5.12a) und (5.12b) sind folglich identisch.

In den Definitionsgleichungen für den Massenanteil stehen im Zähler und im Nenner jeweils Massen, weshalb beim Massenanteil als Einheit z.B. $g \cdot g^{-1}$, $mg \cdot g^{-1}$ oder auch $\mu g \cdot g^{-1}$ angegeben werden kann. Durch Kürzen erhält man daraus 1 bzw. eine Zehnerpotenz, bei den vorstehenden Einheiten ergibt sich dadurch:

$$g \cdot g^{-1} = 1 \quad , \quad mg \cdot g^{-1} = 10^{-3} \quad , \quad \mu g \cdot g^{-1} = 10^{-6}$$

$$\text{Beispiel: } w(K_2SO_4) = 0,72 \mu g \cdot g^{-1} = 7,2 \cdot 10^{-7}$$

Ein Massenanteil wird meistens mit dem relativen Massenanteil w_{rel} in Prozent angegeben, man spricht dabei z.B. von einer 30 %igen Säure. Für eine beliebige Komponente K_o lautet die entsprechende Gleichung:

$$w_{\text{rel}}(K_o) = w(K_o) \cdot 100 \% \quad (5.14)$$

Beispiel 5.13

Wie groß ist der relative Massenanteil $w_{\text{rel}}(\text{HCl})$ einer Salzsäurelösung, wenn bei einer Dichte von $\rho_{L,20}(\text{HCl}) = 1,049 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$ ein Volumen von 250 ml mit der Stoffmengenkonzentration $3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ vorliegt? Die Temperatur dieser Salzsäurelösung beträgt $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Gesucht: $w_{\text{rel}}(\text{HCl})$

Gegeben: $\rho_{\text{L},20}(\text{HCl})$, V_{L} , $c(\text{HCl})$

Lösung:

Für den relativen Massenanteil folgt nach Gl. (5.14) mit Gl. (5.13):

$$w_{\text{rel}}(\text{HCl}) = w(\text{HCl}) \cdot 100 \% \quad \text{mit} \quad w(\text{HCl}) = \frac{m(\text{HCl})}{m_{\text{L}}}$$

Aus der gegebenen Stoffmengenkonzentration und dem vorliegenden Volumen lässt sich dann zunächst nach Gl. (5.3) die Stoffmenge $n(\text{HCl})$ berechnen.

$$c(\text{HCl}) = \frac{n(\text{HCl})}{V_{\text{L}}} \quad \Leftrightarrow \quad n(\text{HCl}) = V_{\text{L}} \cdot c(\text{HCl})$$

Damit:

$$n(\text{HCl}) = 0,250 \text{ l} \cdot 3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} = 0,750 \text{ mol}$$

Und mit der molaren Masse erhält man daraus nach Gl. (3.2) die Masse.

$$m(\text{HCl}) = n(\text{HCl}) \cdot M(\text{HCl}) = 0,750 \text{ mol} \cdot 36,461 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 27,346 \text{ g}$$

Die Masse der Lösung m_{L} lässt sich mit Gl. (5.2) aus der Dichte der Salzsäurelösung berechnen.

$$m_{\text{L}} = V_{\text{L}} \cdot \rho_{\text{L},20}(\text{HCl}) = 250 \text{ ml} \cdot 1,049 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1} = 262,250 \text{ g}$$

Mit den Werten für $m(\text{HCl})$ und m_{L} ergibt sich jetzt als Massenanteil:

$$w(\text{HCl}) = \frac{27,346 \text{ g}}{262,250 \text{ g}} = 0,104 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1} = 0,104$$

Und für den relativen Massenanteil $w_{\text{rel}}(\text{HCl})$ folgt schließlich nach Gl. (5.14) der Wert 10,4 %.

Ergebnis:

Der relative Massenanteil $w_{\text{rel}}(\text{HCl})$ der Salzsäurelösung beträgt 10,4 %.

Beispiel 5.14

Eine wässrige Lösung von Kobalt (II) - bromid hat die Masse $m_L = 300$ g. Berechnen Sie für diese Lösung die Masse des gelöst vorliegenden Bromids, wenn das Kobaltsalz vollständig dissoziiert ist und außerdem sein relativer Massenanteil an der Lösung $w_{\text{rel}}(\text{CoBr}_2) = 35\%$ beträgt.

Gesucht: $m(\text{Br}^-)$ *Gegeben:* m_L , $M(\text{CoBr}_2)$, $M(\text{Br}^-)$, $w_{\text{rel}}(\text{CoBr}_2)$

Lösung:

Zunächst ergibt sich aus einem relativen Massenanteil von 35 % gemäß Gl. (5.14) als absoluter Massenanteil $w(\text{CoBr}_2) = 0,35$.

Nach Gl. (5.13) ist dann weiter:

$$w(\text{CoBr}_2) = \frac{m(\text{CoBr}_2)}{m_L} \quad \Leftrightarrow \quad m(\text{CoBr}_2) = m_L \cdot w(\text{CoBr}_2)$$

Und damit:

$$m(\text{CoBr}_2) = 300 \text{ g} \cdot 0,35 = 105 \text{ g}$$

Das Kobalt (II) - bromid ist eine Ionenverbindung und damit in Wasser vollständig in seine Ionenbestandteile dissoziiert. Deshalb gilt für die Stoffmenge $n(\text{Br}^-)$ die folgende Stoffmengenrelation:

$$n(\text{Br in CoBr}_2) = 2 n(\text{CoBr}_2) = n(\text{Br}^-)$$

Die Stoffmenge $n(\text{Br}^-)$ ist dabei die Stoffmenge des in gelöster Form vorliegenden Bromids, wodurch aus der vorstehenden Stoffmengenrelation bei Anwendung von Gl. (3.2) folgt:

$$n(\text{Br}^-) = 2 n(\text{CoBr}_2) = \frac{2 m(\text{CoBr}_2)}{M(\text{CoBr}_2)} = \frac{2 \cdot 105 \text{ g}}{218,741 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,960 \text{ mol}$$

Aus dieser Stoffmenge des gelösten Bromids wird dann abschließend seine Masse berechnet.

$$m(\text{Br}^-) = n(\text{Br}^-) \cdot M(\text{Br}^-) = 0,960 \text{ mol} \cdot 79,904 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 76,708 \text{ g}$$

Ergebnis:

Die Masse des gelösten Bromids beträgt 76,708 g.

5.4.3 Volumenanteil

Der Volumenanteil φ einer Mischphasenkomponente Ko_1 ist der Quotient aus dem Volumen dieser Komponente (vor der Vermischung) und aus der Summe der Volumina (ebenfalls vor der Vermischung) von allen Mischphasenkomponenten $Ko_1, Ko_2, Ko_3 \dots Ko_n$.

Bei einer vorliegenden Mischphase mit z.B. drei Komponenten lautet nach der obigen Definition die entsprechende Gleichung für den Volumenanteil der 1. Komponente:

$$\varphi(Ko_1) = \frac{V(Ko_1)}{V(Ko_1) + V(Ko_2) + V(Ko_3)} \quad (5.15a)$$

Der Volumenanteil der 2. Komponente wird analog dieser Gleichung nach (5.15b) berechnet.

$$\varphi(Ko_2) = \frac{V(Ko_2)}{V(Ko_1) + V(Ko_2) + V(Ko_3)} \quad (5.15b)$$

Und für die dritte Komponente lässt sich auf die im Prinzip gleiche Weise der Volumenanteil berechnen. Ebenso kann dabei eine Mischphase aus mehr als drei Komponenten zusammengesetzt sein. Die möglichen Einheiten des Volumenanteils sind identisch mit denjenigen der Volumenkonzentration (s. Kap. 5.2.4), denn auch hier stehen in Zähler und Nenner jeweils Volumina. Je nach Angabe dieser Volumina sind z.B. folgende Einheiten des Volumenanteils denkbar: $l \cdot l^{-1}$, $ml \cdot l^{-1}$ oder auch $ml \cdot m^{-3}$. Durch Kürzen ergibt sich dabei 1 bzw. eine Zehnerpotenz. Für die vorstehend genannten drei Einheiten des Volumenanteils folgen damit auch drei verschiedene Zahlenwerte.

$$l \cdot l^{-1} = 1 \quad , \quad ml \cdot l^{-1} = 10^{-3} \quad , \quad ml \cdot m^{-3} = 10^{-6}$$

$$\text{Beispiel: } \varphi(\text{CH}_3\text{OH}) = 320 \text{ ml} \cdot m^{-3} = 3,2 \cdot 10^{-4}$$

Der relative Volumenanteil φ_{rel} wird zumeist in der Einheit Prozent angegeben, er wird für eine beliebige Komponente nach Gl. (5.16) berechnet.

$$\varphi_{\text{rel}}(\text{Ko}) = \varphi(\text{Ko}) \cdot 100 \% \quad (5.16)$$

Der Volumenanteil wurde früher als „Volumenbruch“ bezeichnet, der relative Volumenanteil als „Volumenprozent“. Der Volumenanteil φ und die Volumenkonzentration σ (s. Kap. 5.2.4) einer Komponente in einer Mischphase - hier handelt es sich vor allem um flüssige Lösungen - haben dann identische Zahlenwerte, wenn beim Mischungsvorgang keine Volumenänderung (Kontraktion oder Dilatation) eintritt, die Volumina sich folglich additiv verhalten. Denn in diesem Fall ist das Gesamtvolumen der hergestellten Mischung genauso groß wie die Summe aus den Volumina der einzelnen Komponenten, die bei der Volumenkonzentration dem Volumen V_L der fertigen Lösung (Mischung) entspricht. Da beim Mischen von idealen Gasen keine Volumenänderung auftritt, wird hierbei häufig der Volumenanteil als quantitatives Maß verwendet. Bei vorliegen von realem Mischungsverhalten sollte stattdessen die Volumenkonzentration verwendet werden.

Beispiel 5.15

Zu einer Mischung von 150 ml Methanol (Me) und 90 ml Ethanol (Et) soll eine Portion des Alkohols Propanol (Pr) zugegeben werden. Wie groß muss das Volumen des Propanols sein, wenn in der dann neuen Mischung der relative Volumenanteil $\varphi_{\text{rel}}(\text{Pr}) = 28 \%$ betragen soll?

Gesucht: $V(\text{Pr})$

Gegeben: $V(\text{Me})$, $V(\text{Et})$, $\varphi_{\text{rel}}(\text{Pr})$

Lösung:

Nach den Gln. (5.16) und (5.15a) gilt:

$$\varphi_{\text{rel}}(\text{Pr}) = \varphi(\text{Pr}) \cdot 100 \% \quad \text{und} \quad \varphi(\text{Pr}) = \frac{V(\text{Pr})}{V(\text{Pr}) + V(\text{Me}) + V(\text{Et})}$$

Damit folgt für $V(\text{Pr})$:

$$V(\text{Pr}) = (V(\text{Pr}) + V(\text{Me}) + V(\text{Et})) \cdot \varphi(\text{Pr})$$

Mit den in der Aufgabenstellung gegebenen Werten für die Volumina und mit dem absoluten Volumenanteil von $\varphi(\text{Pr}) = 0,28$ ergibt sich dabei:

$$\begin{aligned}
 V(\text{Pr}) &= (V(\text{Pr}) + 150 \text{ ml} + 90 \text{ ml}) \cdot 0,28 \\
 &= V(\text{Pr}) \cdot 0,28 + 67,2 \text{ ml} \quad \Leftrightarrow \quad V(\text{Pr}) = 93,33 \text{ ml}
 \end{aligned}$$

Ergebnis:

Das benötigte Volumen des Propanols beträgt 93,33 ml.

Beispiel 5.16

Ein Volumen von 500 ml einer wässrigen Lösung von Ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) enthält bei 20 °C eine Masse von 134 g des Alkohols. Wie groß sind dabei die Volumenkonzentration $\sigma(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ und der Volumenanteil $\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$, wenn folgende Dichten gegeben sind?

$$\begin{aligned}
 \rho_{20}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) &= 0,7892 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1} & \rho_{\text{L},20}(\text{Lösung}) &= 0,9571 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1} \\
 \rho_{20}(\text{H}_2\text{O}) &= 0,9982 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1} .
 \end{aligned}$$

Gesucht: $\sigma(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$, $\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$

Gegeben: V_{L} , $m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$, $\rho_{20}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$, $\rho_{\text{L},20}(\text{Lösung})$, $\rho_{20}(\text{H}_2\text{O})$

Lösung:

Die Volumenkonzentration errechnet sich nach Gl. (5.7).

$$\sigma(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = \frac{V(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}{V_{\text{L}}}$$

Dabei ergibt sich das Volumen des reinen Ethanols aus der Dichte nach Gl. (5.1).

$$V(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = \frac{m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}{\rho_{20}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})} = \frac{134 \text{ g}}{0,7892 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}} = 169,792 \text{ ml}$$

Und damit:

$$\sigma(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = \frac{169,792 \text{ ml}}{500 \text{ ml}} = 0,340 \frac{\text{ml}}{\text{ml}} = 0,340$$

Der Volumenanteil des Ethanols an der Lösung wird in Gl. (5.15 a) definiert, er lautet für dieses Beispiel:

$$\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = \frac{V(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}{V(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) + V(\text{H}_2\text{O})}$$

Im Nenner des Bruchs steht die Summe der Volumina der beiden Komponenten vor der Vermischung zur Lösung. Das Volumen des Wassers $V(\text{H}_2\text{O})$, das noch fehlt, um den Volumenanteil zu bestimmen, erhält man dabei über eine Massenberechnung.

Die Masse der Lösung ist:

$$m_L = V_L \cdot \rho_{L,20}(\text{Lösung}) = 500 \text{ ml} \cdot 0,9571 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1} = 478,550 \text{ g}$$

Für m_L gilt die Gleichung:

$$m_L = m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) + m(\text{H}_2\text{O}) \quad \Leftrightarrow \quad m(\text{H}_2\text{O}) = m_L - m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$$

Und damit:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 478,550 \text{ g} - 134 \text{ g} = 344,550 \text{ g}$$

Mit der Dichte des Wassers bei 20 °C lässt sich dann die Masse in das zugehörige Volumen des Wassers vor der Vermischung umrechnen.

$$V(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{\rho_{20}(\text{H}_2\text{O})} = \frac{344,550}{0,9982 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}} = 345,171 \text{ ml}$$

Abschließend kann jetzt der Volumenanteil $\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ nach der obigen Gleichung berechnet werden.

$$\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = \frac{169,771 \text{ ml}}{169,771 \text{ ml} + 345,171 \text{ ml}} = 0,330 \frac{\text{ml}}{\text{ml}} = 0,330$$

Ergebnis:

Die wässrige Lösung von Ethanol hat eine Volumenkonzentration von 0,340 und einen Volumenanteil von 0,330.

5.4.4 Umrechnung von Anteilsgrößen

a) Massenanteil und Massenkonzentration

In einer flüssigen Mischphase ist die gelöste Komponente K_o identisch mit dem gelösten Stoff X . Für einen gelösten Stoff ist neben seinem Massenanteil auch seine Massenkonzentration nach Gl. (5.5) definiert, also gilt:

$$w(X) = \frac{m(X)}{m_L} \quad \text{und} \quad \beta(X) = \frac{m(X)}{V_L}$$

Außerdem folgt nach Gl. (5.2) für die Dichte der Lösung:

$$\rho_L(X) = \frac{m_L}{V_L} \quad \Leftrightarrow \quad m_L = V_L \cdot \rho_L(X)$$

Diese letzte Gleichung wird nun in die Definitionsgleichung des Massenanteils eingesetzt.

$$w(X) = \frac{m(X)}{m_L} = \frac{m(X)}{V_L \cdot \rho_L(X)} = \frac{\beta(X)}{\rho_L(X)}$$

Daraus ergibt sich dann die einfache Beziehung zwischen der Massenkonzentration und dem Massenanteil eines gelösten Stoffes X .

$$\beta(X) = \rho_L(X) \cdot w(X) \quad (5.17)$$

Ist also die eine der beiden Größen (Massenkonzentration oder Massenanteil) bekannt, so kann damit die andere Größe nach Gl. (5.17) berechnet werden. Bei der Anwendung dieser Gleichung ist noch zu bedenken, dass hierbei die Massenkonzentration in der Einheit der Dichte berechnet wird. Sie muss deswegen gegebenenfalls umgerechnet werden.

Beispiel 5.17

Eine Masse von 325 g einer Salpetersäurelösung enthält 87,75 g HNO_3 . Berechnen Sie $\beta(\text{HNO}_3)$ aus dem Massenanteil $w(\text{HNO}_3)$, wenn diese Lösung bei einer Temperatur von 20 °C die Dichte $\rho_{L,20}(\text{HNO}_3) = 1,175 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$ hat.

Gesucht: $\beta(\text{HNO}_3)$ *Gegeben:* m_L , $m(\text{HNO}_3)$, $M(\text{HNO}_3)$, $\rho_{L,20}(\text{HNO}_3)$

Lösung:

Nach Gl. (5.17) gilt:

$$\beta(\text{HNO}_3) = \rho_{\text{L},20}(\text{HNO}_3) \cdot w(\text{HNO}_3)$$

Der Massenanteil der HNO_3 ergibt sich nach Gl. (5.13) zu:

$$w(\text{HNO}_3) = \frac{m(\text{HNO}_3)}{m_{\text{L}}} = \frac{87,75 \text{ g}}{325 \text{ g}} = 0,27$$

Damit folgt für die gesuchte Massenkonzentration:

$$\beta(\text{HNO}_3) = 1,175 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1} \cdot 0,27 = 0,317 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$$

Da die Dichte in der Einheit $\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ angegeben wurde, muss das Ergebnis noch auf den Liter umgerechnet werden. Es lautet dann:

$$\beta(\text{HNO}_3) = 0,317 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1} \cdot \frac{1000 \text{ ml}}{1} = 317 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$$

Ergebnis:

Die Massenkonzentration $\beta(\text{HNO}_3)$ der Salpetersäurelösung beträgt $317 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$.

Anmerkung: Alternativ hätte man auch mit der Dichte das Volumen der Salpetersäurelösung berechnen können, und dann daraus nach Gl. (5.5) die Massenkonzentration.

b) Massenanteil und Stoffmengenkonzentration

Da in Gl. (5.6) der Zusammenhang zwischen der Stoffmengenkonzentration und der Massenkonzentration eines gelösten Stoffes X über seine molare Masse gegeben ist, lässt sich daher mit Gl. (5.17) auch eine Beziehung zwischen der Stoffmengenkonzentration und dem Massenanteil dieses gelösten Stoffes herstellen. Es gelten die beiden Gleichungen:

$$\beta(\text{X}) = \rho_{\text{L}}(\text{X}) \cdot w(\text{X}) \quad \text{und} \quad \beta(\text{X}) = c(\text{X}) \cdot M(\text{X})$$

Und damit:

$$c(\text{X}) = \frac{\rho_{\text{L}}(\text{X}) \cdot w(\text{X})}{M(\text{X})} \quad (5.18)$$

Beispiel 5.18

Eine wässrige Lösung von Schwefelsäure hat bei 20 °C die Stoffmengenkonzentration $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Wie groß ist in dieser Lösung der relative Massenanteil $w_{\text{rel}}(\text{H}_2\text{SO}_4)$, wenn deren Dichte $\rho_{\text{L},20}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,440 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$ beträgt?

Gesucht: $w(\text{H}_2\text{SO}_4)$ *Gegeben:* $c(\text{H}_2\text{SO}_4)$, $\rho_{\text{L},20}(\text{H}_2\text{SO}_4)$, $M(\text{H}_2\text{SO}_4)$

Lösung:

Nach Gl. (5.18) gilt:

$$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{\rho_{\text{L},20}(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot w(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M(\text{H}_2\text{SO}_4)}$$

⇓

$$w(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{M(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot c(\text{H}_2\text{SO}_4)}{\rho_{\text{L},20}(\text{H}_2\text{SO}_4)}$$

Damit folgt mit der molaren Masse $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98,0784 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ für den gesuchten Massenanteil:

$$w(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{98,0784 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}}{1,440 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}} = 544,8800 \frac{\text{ml}}{\text{l}}$$

Da ein Massenanteil dimensionslos ist, müssen die Einheiten im Zähler und im Nenner noch gekürzt werden. Dazu werden sie ineinander umgerechnet, so dass mit der Beziehung $1 \text{ l} = 1000 \text{ ml}$ gilt:

$$w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 544,880 \cdot \frac{\text{ml}}{1000 \text{ ml}} = 0,54488$$

Ergebnis:

Der relative Massenanteil beträgt $w_{\text{rel}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 54,488 \%$.

c) Stoffmengenanteil und Massenanteil

Für die Umrechnung eines Stoffmengenanteils in seinen Massenanteil und umgekehrt ist Voraussetzung, dass die Stoffmengen oder die Massen aller

Komponenten der betreffenden Mischphase bekannt sind. Um dabei den Rechenweg überschaubar zu halten, wird im Folgenden von einer Mischphase ausgegangen, die nur aus zwei Komponenten besteht. Dies kann z.B. die Lösung eines Stoffes sein, wobei dann das Lösemittel die zweite Komponente darstellt. Die Betrachtungen können aber ohne weiteres auch auf Mischphasen ausgedehnt werden, die aus drei oder mehr Komponenten bestehen.

Für den Stoffmengenanteil einer Komponente Ko_1 in einer Mischphase mit einer Komponente Ko_2 gilt Gl. (5.10a). Werden darin die Stoffmengen der Komponenten unter Verwendung von Gl. (3.2) ersetzt, so ergibt sich:

$$x(Ko_1) = \frac{n(Ko_1)}{n(Ko_1) + n(Ko_2)}$$

$$\Downarrow$$

$$x(Ko_1) = \frac{m(Ko_1)/M(Ko_1)}{m(Ko_1)/M(Ko_1) + m(Ko_2)/M(Ko_2)} \quad (5.19)$$

Der Massenanteil dieser Komponente wird mit Gl. (5.12 a) berechnet. Hierin werden jetzt die Massen der Komponenten ebenfalls mit Hilfe der Gl. (3.2) ersetzt. Man erhält damit:

$$w(Ko_1) = \frac{m(Ko_1)}{m(Ko_1) + m(Ko_2)}$$

$$\Downarrow$$

$$w(Ko_1) = \frac{n(Ko_1) \cdot M(Ko_1)}{n(Ko_1) \cdot M(Ko_1) + n(Ko_2) \cdot M(Ko_2)} \quad (5.20)$$

Indem man bei gegebenem Stoffmengenanteil oder bei gegebenem Massenanteil eine Gesamtstoffmenge bzw. eine Gesamtmasse (s. dazu die folgenden Beispiele) annimmt und dadurch vorgibt, lassen sich so mit den Gln. (5.19) und (5.20) Stoffmengen- und Massenanteil auf einfache Weise ineinander umrechnen.

Beispiel 5.19

Eine Lösung des Salzes Natriumchlorid in Wasser hat den relativen Stoffmengenanteil $x_{\text{rel}}(\text{NaCl}) = 18,6\%$. Welchen Wert hat in dieser Lösung der relative Massenanteil $w_{\text{rel}}(\text{NaCl})$?

Gesucht: $w_{\text{rel}}(\text{NaCl})$

Gegeben: $x_{\text{rel}}(\text{NaCl})$, $M(\text{NaCl})$, $M(\text{H}_2\text{O})$

Lösung:

Nach Gl. (5.20) gilt:

$$w(\text{NaCl}) = \frac{n(\text{NaCl}) \cdot M(\text{NaCl})}{n(\text{NaCl}) \cdot M(\text{NaCl}) + n(\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{H}_2\text{O})}$$

Die zur Berechnung des Massenanteils hier erforderlichen Stoffmengen der Komponenten werden jetzt unter Berücksichtigung des vorliegenden Stoffmengenanteils angenommen. Da nämlich ein Stoffmengenanteil für jede beliebige Stoffmenge einer Lösung zutrifft, kann somit auch von der Stoffmenge 100 mol der Lösung ausgegangen werden. Für die beiden Komponenten Natriumchlorid und Wasser folgen in diesem Fall als Ausgangsstoffmengen:

$$x_{\text{rel}}(\text{NaCl}) = 18,6\% \quad \Leftrightarrow \quad n(\text{NaCl}) = 18,6 \text{ mol}$$

$$x_{\text{rel}}(\text{H}_2\text{O}) = 81,4\% \quad \Leftrightarrow \quad n(\text{H}_2\text{O}) = 84,4 \text{ mol}$$

Mit den molaren Massen der Komponenten kann damit der Massenanteil berechnet werden.

$$\begin{aligned} w(\text{NaCl}) &= \frac{18,6 \text{ mol} \cdot 58,443 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{18,6 \text{ mol} \cdot 58,443 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} + 84,4 \text{ mol} \cdot 18,0152 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \\ &= 0,427 \frac{\text{g}}{\text{g}} = 0,427 \end{aligned}$$

Ergebnis:

Bei einem relativen Stoffmengenanteil von $x_{\text{rel}}(\text{NaCl}) = 18,6\%$ beträgt der relative Massenanteil $w_{\text{rel}}(\text{NaCl}) = 42,7\%$.

Beispiel 5.20

Eine wässrige Lösung der Verbindung Kaliumiodid hat einen relativen Massenanteil von $w_{\text{rel}}(\text{KI}) = 23\%$. Wie groß ist der relative Stoffmengenanteil $x_{\text{rel}}(\text{KI})$?

Gesucht: $x_{\text{rel}}(\text{KI})$ *Gegeben:* $w_{\text{rel}}(\text{KI})$, $w_{\text{rel}}(\text{H}_2\text{O})$, $M(\text{KI})$, $M(\text{H}_2\text{O})$

Lösung:

Nach Gl. (5.19) gilt:

$$x(\text{KI}) = \frac{m(\text{KI})/M(\text{KI})}{m(\text{KI})/M(\text{KI}) + m(\text{H}_2\text{O})/M(\text{H}_2\text{O})}$$

Die zur Berechnung des Stoffmengenanteils hier erforderlichen Massen der Komponenten werden jetzt unter Berücksichtigung des vorliegenden Massenanteils angenommen. Da nämlich ein Massenanteil für jede beliebige Masse einer Lösung zutrifft, kann somit auch von der Masse 100 g der Lösung ausgegangen werden. Für die beiden Komponenten Kaliumiodid und Wasser ergeben sich in diesem Fall die Ausgangsstoffmengen:

$$w_{\text{rel}}(\text{KI}) = 23 \% \quad \Leftrightarrow \quad m(\text{KI}) = 23 \text{ g}$$

$$w_{\text{rel}}(\text{H}_2\text{O}) = 77 \% \quad \Leftrightarrow \quad m(\text{H}_2\text{O}) = 77 \text{ g}$$

Mit den molaren Massen der Komponenten kann damit der Stoffmengenanteil berechnet werden.

$$\begin{aligned} x(\text{KI}) &= \frac{23 \text{ g}/166,0028 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{23 \text{ g}/166,0028 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} + 77 \text{ g}/18,0152 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \\ &= 0,0314 \frac{\text{mol}}{\text{mol}} = 0,0314 \end{aligned}$$

Ergebnis:

Bei einem relativen Massenanteil von $w_{\text{rel}}(\text{KI}) = 23 \%$ beträgt der relative Stoffmengenanteil $x_{\text{rel}}(\text{KI}) = 3,14 \%$.

d) Volumenanteil und Massenanteil

Um den Volumenanteil und den Massenanteil ineinander umrechnen zu können, müssen die Dichten aller Komponenten der betreffenden Mischphase bekannt sein. Auch hier sollen wie unter c) wegen der Überschaubarkeit des Rechenweges nur Mischphasen betrachtet werden, die aus zwei Komponenten bestehen. Das Prinzip der Vorgehensweise gilt aber ebenso bei Mischphasen mit mehr als zwei Komponenten.

Der Volumenanteil einer Komponente Ko_1 in einer Mischphase mit einer Komponente Ko_2 ergibt sich nach Gl. (5.15 a). In Verbindung mit der Dichte nach Gl. (5.1) folgt daher:

$$\varphi(Ko_1) = \frac{V(Ko_1)}{V(Ko_1) + V(Ko_2)}$$

$$\Downarrow$$

$$\varphi(Ko_1) = \frac{m(Ko_1)/\rho(Ko_1)}{m(Ko_1)/\rho(Ko_1) + m(Ko_2)/\rho(Ko_2)} \quad (5.21)$$

Der Massenanteil dieser Komponente wird nach Gl. (5.12 a) berechnet, wobei in der Gleichung die Massen nach Gl. (5.1) ersetzt werden.

$$w(Ko_1) = \frac{m(Ko_1)}{m(Ko_1) + m(Ko_2)}$$

$$\Downarrow$$

$$w(Ko_1) = \frac{V(Ko_1) \cdot \rho(Ko_1)}{V(Ko_1) \cdot \rho(Ko_1) + V(Ko_2) \cdot \rho(Ko_2)} \quad (5.22)$$

Gibt man nun eine Gesamtmasse oder ein Gesamtvolumen vor (s. dazu die nächsten beiden Beispiele), so können mit den Gln. (5.21) und (5.22) Volumenanteil und Massenanteil ineinander umgerechnet werden.

Beispiel 5.21

Welchen Wert hat in einer wässrigen Lösung von Ethanol (C_2H_5OH) bei einer Temperatur von $20^\circ C$ der Massenanteil $w(C_2H_5OH)$, wenn der Volumenanteil der Lösung $\varphi(C_2H_5OH) = 0,26$ beträgt? Die Dichten sind:

$$\rho_{20}(C_2H_5OH) = 0,7892 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1} \quad \rho_{20}(H_2O) = 0,9982 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$$

Gesucht: $w(C_2H_5OH)$

Gegeben: $\varphi(C_2H_5OH)$, $\rho_{20}(C_2H_5OH)$, $\rho_{20}(H_2O)$

Lösung:

Nach Gl. (5.22) gilt:

$$w(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = \frac{V(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \cdot \rho_{20}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}{V(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \cdot \rho_{20}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) + V(\text{H}_2\text{O}) \cdot \rho_{20}(\text{H}_2\text{O})}$$

Um den Massenanteil mit dieser Gleichung berechnen zu können, werden die dafür benötigten Volumina unter Berücksichtigung des gegebenen Volumenanteils angenommen. Denn da ein Volumenanteil für jedes beliebige Lösungsvolumen zutrifft, kann auch von einem Volumen von 100 ml der Lösung ausgegangen werden. Auf diese Weise wird erreicht, dass die Ziffern des Volumenanteils bei der Volumenangabe erhalten bleiben. Für die beiden Komponenten Ethanol und Wasser folgen dabei die Ausgangsvolumina:

$$\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 0,26 \quad \Leftrightarrow \quad V(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 26 \text{ ml}$$

$$\varphi(\text{H}_2\text{O}) = 0,74 \quad \Leftrightarrow \quad V(\text{H}_2\text{O}) = 74 \text{ ml}$$

Mit den gegebenen Dichten der Komponenten lässt sich somit der Massenanteil berechnen.

$$\begin{aligned} w(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) &= \frac{26 \text{ ml} \cdot 0,7892 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}}{26 \text{ ml} \cdot 0,7892 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1} + 74 \text{ ml} \cdot 0,9982 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}} \\ &= 0,2174 \frac{\text{g}}{\text{g}} = 0,2174 \end{aligned}$$

Ergebnis:

Bei einem Volumenanteil $\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 0,26$ beträgt der Massenanteil der Lösung $w(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 0,2174$.

Beispiel 5.22

Beim Mischen der beiden organischen Verbindungen Cyclopentan (C_5H_{10}) und Cyclohexan (C_6H_{12}) bei einer Mischungstemperatur von 20°C wird für das Cyclohexan ein relativer Massenanteil von $w_{\text{rel}}(\text{C}_6\text{H}_{12}) = 67,8\%$ eingestellt. Welchem relativen Volumenanteil in dieser Mischung entspricht der Wert? Die beiden Dichten sind:

$$\rho_{20}(\text{C}_5\text{H}_{10}) = 0,746 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$$

$$\rho_{20}(\text{C}_6\text{H}_{12}) = 0,779 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$$

Gesucht: $\varphi_{\text{rel}}(\text{C}_6\text{H}_{12})$

Gegeben: $w_{\text{rel}}(\text{C}_6\text{H}_{12})$, $\rho_{20}(\text{C}_5\text{H}_{10})$, $\rho_{20}(\text{C}_6\text{H}_{12})$

Lösung:

Nach Gl. (5.21) gilt:

$$\varphi(\text{C}_6\text{H}_{12}) = \frac{m(\text{C}_6\text{H}_{12}) / \rho_{20}(\text{C}_6\text{H}_{12})}{m(\text{C}_6\text{H}_{12}) / \rho_{20}(\text{C}_6\text{H}_{12}) + m(\text{C}_5\text{H}_{10}) / \rho_{20}(\text{C}_5\text{H}_{10})}$$

Die zur Berechnung des Volumenanteils nach dieser Gleichung erforderlichen Massen der Komponenten werden jetzt unter Berücksichtigung des vorliegenden Massenanteils angenommen. Da nämlich ein Massenanteil für jede beliebige Masse einer Lösung zutrifft, kann somit auch von der Masse 100 g der Lösung ausgegangen werden. Denn damit bleiben dann bei der Angabe der Massen die Ziffern des Massenanteils erhalten. Bei den beiden Komponenten Cyclopentan und Cyclohexan ergeben sich dabei als Ausgangsmassen:

$$w_{\text{rel}}(\text{C}_6\text{H}_{12}) = 67,8 \% \quad \Leftrightarrow \quad m(\text{C}_6\text{H}_{12}) = 67,8 \text{ g}$$

$$w_{\text{rel}}(\text{C}_5\text{H}_{10}) = 32,2 \% \quad \Leftrightarrow \quad m(\text{C}_5\text{H}_{10}) = 32,2 \text{ g}$$

Mit den beiden Dichten der Komponenten lässt sich dann der Volumenanteil berechnen.

$$\begin{aligned} \varphi(\text{C}_6\text{H}_{12}) &= \frac{67,8 \text{ g} / 0,779 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}}{67,8 \text{ g} / 0,779 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1} + 32,2 \text{ g} / 0,746 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}} \\ &= 0,668 \frac{\text{ml}}{\text{ml}} = 0,668 \end{aligned}$$

Ergebnis:

Dem relativen Massenanteil $w_{\text{rel}}(\text{C}_6\text{H}_{12}) = 67,8 \%$ entspricht in dieser Mischung ein relativer Volumenanteil $\varphi_{\text{rel}}(\text{C}_6\text{H}_{12}) = 66,8 \%$.

e) Massenanteil und Molalität

Durch eine geeignete mathematische Kombination von Gl. (3.2) für die Stoffmenge, Gl. (5.9) für die Molalität und Gl. (5.12a) für den Massenanteil lässt sich eine Beziehung zwischen dem Massenanteil $w(X)$ eines gelösten Stoffes X und seiner Molalität herleiten. Bei einer Lösung handelt

es sich um eine Mischphase, die hier aus zwei Komponenten besteht. Komponente Ko_1 entspricht dabei dem gelösten Stoff X , und die Komponente Ko_2 entspricht seinem Lösemittel (Lm), z.B. Wasser. Damit lauten die drei obigen Definitionsgleichungen:

$$n(X) = \frac{m(X)}{M(X)} \quad , \quad b(X) = \frac{n(X)}{m_{Lm}} \quad , \quad w(X) = \frac{m(X)}{m(X) + m_{Lm}}$$

Mit diesen drei Gleichungen gelangt man bei Durchführung geeigneter mathematischer Umformungen zu Gl. (5.23), mit der ein Massenanteil in die Molalität umgerechnet werden kann. Sie lautet:

$$w(X) = \frac{M(X) \cdot b(X)}{M(X) \cdot b(X) + 1} \quad (5.23)$$

Beispiel 5.23

Berechnen Sie von einer wässrigen Lösung der Verbindung Bromwasserstoff den relativen Massenanteil $w_{\text{rel}}(\text{HBr})$, wenn die Molalität $b(\text{HBr}) = 5 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ist.

Gesucht: $w_{\text{rel}}(\text{HBr})$

Gegeben: $b(\text{HBr})$, $M(\text{HBr})$

Lösung:

Nach Gl. (5.23) gilt:

$$w(\text{HBr}) = \frac{M(\text{HBr}) \cdot b(\text{HBr})}{M(\text{HBr}) \cdot b(\text{HBr}) + 1}$$

Mit der molaren Masse $M(\text{HBr}) = 0,080912 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ folgt so für den Massenanteil:

$$w(\text{HBr}) = \frac{0,080912 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 5 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}}{0,080912 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 5 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} + 1}$$

$$w(\text{HBr}) = 0,28803 \quad \text{oder} \quad w_{\text{rel}}(\text{HBr}) = 28,803 \%$$

Ergebnis:

Bei einer Molalität von $b(\text{HBr}) = 5 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ hat die Lösung einen relativen Massenanteil von $w_{\text{rel}}(\text{HBr}) = 28,803 \%$.

5.4.5 Die Einheiten Prozent, Promille, ppm und ppb

Bei einer Anteilsgröße werden zwei gleiche Größen, deren Einheiten aber verschieden sein können, ins Verhältnis gesetzt. Diese Einheiten sind über Zehnerpotenzen miteinander verbunden. So gilt dabei z.B.:

$$1 \text{ kg} = 1000 \text{ g} = 10^3 \text{ g}$$

$$1 \text{ g} = 1000 \text{ mg} = 10^3 \text{ mg}$$

$$1 \text{ l} = 1000 \text{ ml} = 10^3 \text{ ml}$$

$$1 \text{ ml} = 1000 \mu\text{l} = 10^3 \mu\text{l}$$

Der Massenanteil einer Komponente K_o einer Mischung hat den Wert:

$$w(K_o) = 0,28 \frac{\text{mg}}{\text{g}} = 0,28 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} = 0,28 \text{ mg} \cdot (1000 \text{ mg})^{-1}$$

Durch Kürzen der beiden Einheiten mg erhält man daraus:

$$w(K_o) = 0,28 \cdot 1000^{-1} = 0,28 \cdot 10^{-3}$$

Demnach wird der ursprüngliche Zahlenwert des Massenanteils beim Kürzen der Einheiten mit einem Faktor versehen, in diesem Beispiel ist der Faktor 10^{-3} . Diese Faktoren können verschieden sein und werden dann je nach ihrer Größe als Prozent, Promille, ppm (parts per million) oder ppb (parts per billion) bezeichnet. Dabei ist „billion“ das englische Wort für „Milliarde“. Die Faktoren sind:

| | | |
|-----------|---------------|---|
| 10^{-2} | \Rightarrow | Prozent, als Einheitenzeichen % |
| 10^{-3} | \Rightarrow | Promille, als Einheitenzeichen ‰ |
| 10^{-6} | \Rightarrow | parts per million, als Einheitenzeichen ppm |
| 10^{-9} | \Rightarrow | parts per billion, als Einheitenzeichen ppb |

Somit gilt also:

1 % ist der hunderste Teil einer Größe (= 1 Hunderstel)

1 ‰ ist der tausendste Teil einer Größe (= 1 Tausendstel)

1 ppm ist der millionste Teil einer Größe (= 1 Millionstel)

1 ppb ist der milliardste Teil einer Größe (= 1 Milliardstel)

Durch die Verwendung dieser Einheiten kann die Angabe von kleinen Zahlen bei den vorliegenden Ergebnissen vermieden werden. Dazu die folgenden Beispiele:

$$w(\text{Ko}) = 8,9 \cdot 10^{-2} = 8,9 \%$$

$$w(\text{Ko}) = 4,2 \cdot 10^{-3} = 4,2 \text{ ‰}$$

$$w(\text{Ko}) = 336 \cdot 10^{-6} = 336 \text{ ppm}$$

$$w(\text{Ko}) = 67,5 \cdot 10^{-9} = 67,5 \text{ ppb}$$

Die Dezimal- und Potenzschreibweise von Zahlen (s. Kap. 2.3) ermöglicht außerdem noch weitere dementsprechende Zahlenangaben bei Anteilsgrößen, z.B.:

$$\varphi(\text{Ko}) = 0,013 = 1,3 \cdot 10^{-2} = 1,3 \%$$

$$\varphi(\text{Ko}) = 0,006 = 6 \cdot 10^{-3} = 6 \text{ ‰}$$

$$\varphi(\text{Ko}) = 0,000054 = 54 \cdot 10^{-6} = 54 \text{ ppm}$$

$$\varphi(\text{Ko}) = 0,00000092 = 920 \cdot 10^{-9} = 920 \text{ ppb}$$

Diese Einheiten können auch ineinander umgerechnet werden, z.B.:

$$\varphi(\text{Ko}) = 0,013 = 1,3 \cdot 10^{-2} = 1,3 \% = 13 \cdot 10^{-3} = 13 \text{ ‰}$$

Umgekehrt lässt sich z.B. auch schreiben:

$$3 \% \text{ von } 631 = 631 \cdot 3 \cdot 10^{-2} = 6,31 \cdot 3 = 18,93$$

$$16 \text{ ‰ von } 418 = 418 \cdot 16 \cdot 10^{-3} = 0,418 \cdot 16 = 6,688$$

$$76 \text{ ppm von } 8300 = 8300 \cdot 76 \cdot 10^{-6} = 0,0083 \cdot 76 = 0,6308$$

Damit lassen sich auch allgemein Anteile von gegebenen Größen berechnen.

$$\begin{aligned} 2,7 \text{ ppb von } 1,34 \text{ kg} &= 2,7 \text{ ppb von } 1340000 \text{ mg} \\ &= 1340000 \cdot 2,7 \cdot 10^{-9} \text{ mg} \\ &= 0,00134 \cdot 2,7 \text{ mg} = 0,003618 \text{ mg} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 398 \text{ ppm von } 5,104 \text{ l} &= 398 \text{ ppm von } 5104 \text{ ml} \\
 &= 5104 \cdot 398 \cdot 10^{-6} \text{ ml} \\
 &= 0,005104 \cdot 398 \text{ ml} = 2,031392 \text{ ml}
 \end{aligned}$$

5.5 Mischungsrechnung

In einem chemischen Labor ist die Anzahl der zur Verfügung stehenden Lösungen desselben gelösten Stoffes, deren Gehalt an diesem Stoff jedoch unterschiedlich ist, zumeist gering. Werden aber Lösungen mit anderen Gehalten benötigt, so lassen sich diese durch Mischung von vorhandenen Lösungen herstellen, deren Mischungsverhältnis stöchiometrisch berechnet werden kann.

Wenn verschiedene Stoffportionen m_i gemischt und dadurch zu einer Mischportion m_{Ms} (gelesen: m-Misch) vereinigt werden, dann gilt dafür mit der Laufzahl $i = 1$ bis n die einfache Massenbilanz.

$$m_1 + m_2 + m_3 + \cdots + m_n = m_{\text{Ms}} \quad (5.24)$$

Für die Mischung verschiedener Lösungsportionen $m_i(\text{X})$ eines gelösten Stoffes X gilt damit die folgende Massenbilanz:

$$m_1(\text{X}) + m_2(\text{X}) + m_3(\text{X}) + \cdots + m_n(\text{X}) = m_{\text{Ms}}(\text{X}) \quad (5.25)$$

In jeder der Lösungsportionen macht der gelöste Stoff X einen Anteil an der Masse $m_{\text{L},i}$ der jeweiligen Lösungsportion aus. Dieser Anteil wird mit dem Massenanteil $w_i(\text{X})$ beschrieben. Für eine Lösungsportion gilt also:

$$w_i(\text{X}) = \frac{m_i(\text{X})}{m_{\text{L},i}} \quad \Leftrightarrow \quad m_i(\text{X}) = w_i(\text{X}) \cdot m_{\text{L},i} \quad (5.26)$$

Ersetzt man jetzt jede Stoffportion $m_i(\text{X})$ in Gl. (5.25) durch den Ausdruck in Gl. (5.26), und geht man weiterhin vom häufigsten Fall aus, bei dem nur zwei Lösungsportionen desselben gelösten Stoffes gemischt werden, so gelangt man dadurch zur Standardform der *Mischungsgleichung*. Diese lautet:

$$w_1(\text{X}) \cdot m_{\text{L},1} + w_2(\text{X}) \cdot m_{\text{L},2} = w_{\text{Ms}}(\text{X}) \cdot m_{\text{L},\text{Ms}} \quad (5.27)$$

Die Mischungsgleichung lässt sich nach Gl. (5.25) ohne weiteres auch auf Mischungen ausdehnen, bei denen mehr als zwei Lösungsportionen gemischt werden.

Beispiel 5.24

Welche Massen an 65 %iger und 20 %iger Salpetersäure müssen zur Herstellung von 4,5 kg 30 %iger Säure gemischt werden?

Gesucht: $m_{L,1}$, $m_{L,2}$

Gegeben: $w_{\text{rel},1}(\text{HNO}_3)$, $w_{\text{rel},2}(\text{HNO}_3)$, $m_{L,\text{Ms}}$, $w_{\text{rel},\text{Ms}}(\text{HNO}_3)$

Lösung:

Zuerst müssen die Indizes 1 und 2 den beiden Salpetersäurelösungen, die gemischt werden sollen, zugeordnet werden. Unabhängig von der Zuordnung führt aber die Mischungsrechnung stets zum gleichen Ergebnis. In diesem Beispiel soll der Index 1 zu der 65 %igen und der Index 2 zu der 20 %igen Säure gehören. Weiterhin werden die relativen in die absoluten Massenanteile umgerechnet. Damit kann die entsprechende Mischungsgleichung nach Gl. (5.27) aufgestellt werden.

$$w_1(\text{HNO}_3) \cdot m_{L,1} + w_2(\text{HNO}_3) \cdot m_{L,2} = w_{\text{Ms}}(\text{HNO}_3) \cdot m_{L,\text{Ms}}$$

Da sich $m_{L,2}$ aus der Differenz von $m_{L,\text{Ms}}$ und $m_{L,1}$ ergibt, lässt sich auf diese Weise $m_{L,2}$ eliminieren, so dass nur noch eine unbekannte Größe übrig bleibt.

$$w_1(\text{HNO}_3) \cdot m_{L,1} + w_2(\text{HNO}_3) \cdot (m_{L,\text{Ms}} - m_{L,1}) = w_{\text{Ms}}(\text{HNO}_3) \cdot m_{L,\text{Ms}}$$

Diese Form der Mischungsgleichung wird jetzt mathematisch nach $m_{L,1}$ aufgelöst, und man erhält dann:

$$m_{L,1} = \frac{m_{L,\text{Ms}} \cdot (w_{\text{Ms}}(\text{HNO}_3) - w_2(\text{HNO}_3))}{w_1(\text{HNO}_3) - w_2(\text{HNO}_3)}$$

Mit den Angaben der Aufgabenstellung gilt damit:

$$m_{L,1} = \frac{4,5 \text{ kg} \cdot (0,30 - 0,20)}{0,65 - 0,20} = 1,00 \text{ kg}$$

Und mit dem Wert von $m_{L,1}$ lässt sich jetzt $m_{L,2}$ einfach berechnen.

$$m_{L,2} = m_{L,\text{Ms}} - m_{L,1} = 4,5 \text{ kg} - 1,00 \text{ kg} = 3,50 \text{ kg}$$

Ergebnis:

Um 4,5 kg 30 %iger Salpetersäure herstellen zu können, müssen 1,00 kg von der 65 %igen und 3,50 kg von der 20 %igen Salpetersäure gemischt werden.

Beispiel 5.25

Eine Natronlauge mit einem relativen Massenanteil $w_{\text{rel},\text{Ms}}(\text{NaOH}) = 32\%$ soll durch eine Mischung von 1,5 kg einer Natronlauge mit einem relativen Massenanteil $w_{\text{rel},1}(\text{NaOH}) = 40\%$ mit einer zweiten Natronlauge hergestellt werden, für die $w_{\text{rel},2}(\text{NaOH}) = 28\%$ gilt. Berechnen Sie die Masse dieser Natronlauge.

Gesucht: $m_{\text{L},2}$

Gegeben: $w_{\text{rel},\text{Ms}}(\text{NaOH})$, $m_{\text{L},1}$, $w_{\text{rel},1}(\text{NaOH})$, $w_{\text{rel},2}(\text{NaOH})$

Lösung:

Zunächst werden die gegebenen relativen Massenanteile in die absoluten Massenanteile umgerechnet. Damit lautet nach Gl. (5.27) die hier zutreffende Mischungsgleichung:

$$w_1(\text{NaOH}) \cdot m_{\text{L},1} + w_2(\text{NaOH}) \cdot m_{\text{L},2} = w_{\text{Ms}}(\text{NaOH}) \cdot m_{\text{L},\text{Ms}}$$

Die Masse der Mischung $m_{\text{L},\text{Ms}}$ ergibt sich darin als Summe der Massen der beiden gemischten Natronlaugen $m_{\text{L},1}$ und $m_{\text{L},2}$. Dementsprechend gilt:

$$w_1(\text{NaOH}) \cdot m_{\text{L},1} + w_2(\text{NaOH}) \cdot m_{\text{L},2} = w_{\text{Ms}}(\text{NaOH}) \cdot (m_{\text{L},1} + m_{\text{L},2})$$

Die mathematische Auflösung dieser Gleichung nach $m_{\text{L},2}$ ergibt:

$$m_{\text{L},2} = \frac{m_{\text{L},1} \cdot (w_{\text{Ms}}(\text{NaOH}) - w_1(\text{NaOH}))}{w_2(\text{NaOH}) - w_{\text{Ms}}(\text{NaOH})}$$

Damit gilt:

$$m_{\text{L},2} = \frac{1,5 \text{ kg} \cdot (0,32 - 0,40)}{0,28 - 0,32} = \frac{-0,12 \text{ kg}}{-0,04} = 3,00 \text{ kg}$$

Ergebnis:

Man benötigt zum Mischen 3,00 kg von der 28 %igen Natronlauge.

Häufig wird in der Laborpraxis eine vorhandene Lösung eines Stoffes mit dem reinen Lösemittel so weit verdünnt, bis der gewünschte Gehalt erreicht ist. Die Frage, wie viel von dem reinen Lösemittel dabei zugesetzt werden muss, lässt sich ebenfalls durch Anwendung der Mischungsrechnung beantworten. Denn das bei der Verdünnung einer gegebenen Lösung zugemischte reine Lösemittel hat den Gehalt Null an dem gelösten Stoff. Wenn also in Gl. (5.27) z.B. die zweite zugesetzte Lösung tatsächlich das reine Lösemittel mit dem Massenanteil $w_2(\text{X}) = 0$ ist, so vereinfacht sich die Mischungsgleichung zu der Form:

$$w_1(\text{X}) \cdot m_{L,1} = w_{M_s}(\text{X}) \cdot m_{L,M_s} \quad (5.28)$$

Darin ist die Masse der fertigen Mischung m_{L,M_s} gleich der Summe aus der Masse $m_{L,1}$ und der Masse des zugemischten reinen Lösemittels.

Beispiel 5.26

Das Volumen von 600 ml einer 15 %igen Ammoniaklösung, für die eine Dichte von $\rho_L(\text{NH}_3) = 0,939 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$ gemessen wurde, soll so weit verdünnt werden, dass 5 %ige Ammoniaklösung entsteht. Wie viel g Wasser sind dafür notwendig?

Gesucht: $m(\text{H}_2\text{O})$ (entspricht der zweiten zugesetzten Lösung)

Gegeben: $V_{L,1}$, $w_{\text{rel},1}(\text{NH}_3)$, $\rho_{L,1}(\text{NH}_3)$, $w_{\text{rel},M_s}(\text{NH}_3)$

Lösung:

Eine Angabe der Temperatur der Lösungen und der Dichte ist nicht erforderlich, da hier nur Massen addiert werden. Den Index 1 erhält dabei die 15 %ige Ammoniaklösung. Zunächst lässt sich in Gl. (5.28) die Masse der Mischung m_{L,M_s} durch die Summe aus der Masse der Ammoniaklösung $m_{L,1}$ und der Masse des zugefügten Wassers $m(\text{H}_2\text{O})$ ersetzen. Es gilt:

$$m_{L,M_s} = m_{L,1} + m(\text{H}_2\text{O})$$

Mit den absoluten Massenanteilen lautet damit die Gl. (5.28):

$$w_1(\text{NH}_3) \cdot m_{L,1} = w_{M_s}(\text{NH}_3) \cdot (m_{L,1} + m(\text{H}_2\text{O}))$$

Diese Gleichung wird jetzt mathematisch nach $m(\text{H}_2\text{O})$ aufgelöst, wobei folgt:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m_{L,1} \cdot (w_1(\text{NH}_3) - w_{M_s}(\text{NH}_3))}{w_{M_s}(\text{NH}_3)}$$

Die Masse der 15 %igen Ammoniaklösung ergibt sich aus Gl. (5.2).

$$m_{L,1} = V_{L,1} \cdot \rho_{L,1}(\text{NH}_3) = 600 \text{ ml} \cdot 0,939 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1} = 563,400 \text{ g}$$

Und damit:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = \frac{563,400 \text{ g} \cdot (0,15 - 0,05)}{0,05} = 1126,800 \text{ g}$$

Ergebnis:

Bei der Mischung ist die Zugabe von 1126,800 g Wasser notwendig.

Der umgekehrte Fall zu einer Verdünnung mit dem reinen Lösemittel liegt vor, wenn eine vorhandene Lösung des Stoffes X durch Zugabe des reinen Stoffes X konzentriert werden soll. Dabei kann dieser reine Stoff flüssig oder fest sein. Der Gehalt der vorhandenen Lösung wird dadurch erhöht. In Gl. (5.27) werden Massen addiert. Bei diesen Massen handelt es sich meistens um Lösungen, die anteilig in die Massenbilanz eingehen. Eine Mischungsgleichung gilt aber genauso bei der Mischung einer Lösung mit einem reinen Stoff. Besteht z.B. die 2. Mischungskomponente aus dem reinen Stoff X, so beträgt für diesen in Gl. (5.27) mit einem relativen Massenanteil $w_{\text{rel},2}(\text{X}) = 100\%$ der absolute Massenanteil $w_2(\text{X}) = 1$. Damit lautet die Mischungsgleichung:

$$w_1(\text{X}) \cdot m_{L,1} + m(\text{X}) = w_{\text{Ms}}(\text{X}) \cdot m_{L,\text{Ms}} \quad (5.29)$$

Die Größe $m(\text{X})$ ist dabei die Masse des reinen Stoffes X.

Beispiel 5.27

Welche Masse festes Kaliumchlorid muss zu 200 g einer 40 %igen wässrigen Lösung dieses Salzes zugesetzt werden, damit eine 50 %ige Lösung entsteht?

Gesucht: $m(\text{KCl})$

Gegeben: $m_{L,1}$, $w_{\text{rel},1}(\text{KCl})$, $w_{\text{rel},\text{Ms}}(\text{KCl})$

Lösung:

Mit den absoluten Massenanteilen lautet die hier anzuwendende Gl. (5.29):

$$w_1(\text{KCl}) \cdot m_{L,1} + m(\text{KCl}) = w_{\text{Ms}}(\text{KCl}) \cdot m_{L,\text{Ms}}$$

Der Index 1 gehört damit zur 40 %igen Lösung. Da sich in dieser Gleichung die Masse der Mischung $m_{L,Ms}$ als Summe aus der Masse der Lösung $m_{L,1}$ und der Masse des reinen Kaliumchlorids $m(KCl)$ darstellen lässt, gilt weiterhin:

$$w_1(KCl) \cdot m_{L,1} + m(KCl) = w_{Ms}(KCl) \cdot (m_{L,1} + m(KCl))$$

Die mathematische Auflösung nach $m(KCl)$ ergibt:

$$m(KCl) = \frac{m_{L,1} \cdot (w_{Ms}(KCl) - w_1(KCl))}{1 - w_{Ms}(NH_3)}$$

Damit folgt:

$$m(KCl) = \frac{200 \text{ g} \cdot (0,50 - 0,40)}{1 - 0,50} = 40,00 \text{ g}$$

Ergebnis:

Für die Herstellung von 50 %iger Kaliumchloridlösung müssen zu der vorhandenen Lösung 40,00 g festes Kaliumchlorid zugesetzt werden.

Wenn für die Herstellung einer Mischung nur die Massenanteile der beiden in Frage kommenden Mischungskomponenten und dazu der Massenanteil der fertigen Mischung angegeben sind, also nicht die Massen der Mischungskomponenten, so lässt sich in diesen Fällen nur das Massenverhältnis $m_{L,1}/m_{L,2}$ berechnen. Da sich die Masse der Mischung $m_{L,Ms}$ eines gelösten Stoffes X als Summe der Massen der beiden Mischungskomponenten $m_{L,1}$ und $m_{L,2}$ ergibt, gilt nach Gl. (5.27):

$$w_1(X) \cdot m_{L,1} + w_2(X) \cdot m_{L,2} = w_{Ms}(X) \cdot (m_{L,1} + m_{L,2})$$

Diese Gleichung wird jetzt mathematisch nach dem Verhältnis der beiden Massen $m_{L,1}$ und $m_{L,2}$ aufgelöst, und man erhält dann:

$$\frac{m_{L,1}}{m_{L,2}} = \frac{w_{Ms}(X) - w_2(X)}{w_1(X) - w_{Ms}(X)} \quad (5.30)$$

Indem mit dieser Beziehung das Verhältnis der Massen bestimmt werden kann, lässt sich damit auch in der praktischen Durchführung für die gegebene Masse einer Mischungskomponente die notwendige Masse der zweiten Mischungskomponente berechnen.

Beispiel 5.28

In welchem Massenverhältnis müssen eine 12 %ige und eine 25 %ige Salzsäure gemischt werden, um 22 %ige Salzsäure zu erhalten?

Gesucht: $m_{L,1}/m_{L,2}$ *Gegeben:* $w_{\text{rel},1}(\text{HCl})$, $w_{\text{rel},2}(\text{HCl})$, $w_{\text{rel},M_s}(\text{HCl})$

Lösung:

Der Index 1 wird der 12 %igen Salzsäure und der Index 2 der 25 %igen Salzsäure zugeordnet. Außerdem werden die relativen in die absoluten Massenanteile umgerechnet. Damit lautet die Gl. (5.30):

$$\frac{m_{L,1}}{m_{L,2}} = \frac{w_{M_s}(\text{HCl}) - w_2(\text{HCl})}{w_1(\text{HCl}) - w_{M_s}(\text{HCl})}$$

Mit den Angaben der Beispielaufgabe ergibt sich:

$$\frac{m_{L,1}}{m_{L,2}} = \frac{0,22 - 0,25}{0,12 - 0,22} = \frac{-0,03}{-0,10} = \frac{3}{10}$$

Ergebnis:

Die 12 %ige und die 25 %ige Salzsäurelösung müssen im Massenverhältnis 3 : 10 gemischt werden.

Durch das auf diese Weise berechnete Massenverhältnis können dann die erforderlichen absoluten Massen berechnet werden. Von der 22 %igen Salzsäure in dem vorliegenden Beispiel 5.28 werden z.B. 650 g benötigt. Aus dem Massenverhältnis der beiden Mischungskomponenten folgt dann:

$$m_{L,1} = \frac{3}{10} \cdot m_{L,2} \quad \text{mit der Massenbilanz} \quad m_{L,1} + m_{L,2} = m_{L,M_s}$$

Und damit:

$$\frac{3}{10} \cdot m_{L,2} + m_{L,2} = m_{L,2} \cdot \left(\frac{3}{10} + 1 \right) = m_{L,2} \cdot \frac{13}{10}$$

Die Massenbilanz lautet also:

$$m_{L,2} = m_{L,M_s} \cdot \frac{10}{13}$$

Mit $m_{L,Ms} = 650 \text{ g}$ gilt daher:

$$m_{L,2} = 650 \text{ g} \cdot \frac{10}{13} = 500 \text{ g (25 \%ige HCl)}$$

Für $m_{L,1}$ ergibt sich so:

$$m_{L,1} = m_{L,Ms} - m_{L,2} = 650 \text{ g} - 500 \text{ g} = 150 \text{ g (12 \%ige HCl)}$$

Die Berechnung des Massenverhältnisses der beiden Mischungskomponenten kann auch mit dem so genannten *Mischungskreuz* als Rechenhilfe erfolgen. In diesem Mischungskreuz werden die Massenanteile zur notwendigen Differenzbildung diagonal in Form eines Kreuzes aufgetragen. Dabei geschieht also nichts anderes, als auch nach Gl. (5.30) durchgeführt werden muss, es werden Differenzen gebildet. Somit stellt das Mischungskreuz bei der Berechnung der Massenverhältnisse keinerlei Vereinfachung dar. Es verführt vielmehr zu einer schematischen Betrachtungsweise von stöchiometrischen Sachverhalten, die nur durch Entwicklung aus der allgemeinen Mischungsgleichung heraus nachvollzogen werden können. Aus diesen Gründen wird das Mischungskreuz im vorliegenden Buch nicht mehr behandelt.

Über die Bilanzierung der Stoffmengen eines gelösten Stoffes X bei der Mischung verschiedener Lösungsvolumina lässt sich analog zu der Massenbilanz in Gl. (5.25) zeigen, dass außerdem noch folgende Mischungsgleichung aufgestellt werden kann:

$$c_1(\text{X}) \cdot V_{L,1} + c_2(\text{X}) \cdot V_{L,2} = c_{Ms}(\text{X}) \cdot V_{L,Ms} \quad (5.31)$$

Allerdings muss dabei vorausgesetzt werden, dass sich die beiden Einzelvolumina additiv verhalten. Für die Anwendung dieser Mischungsgleichung muss also stets gelten:

$$V_{L,1} + V_{L,2} = V_{L,Ms}$$

Da aber speziell die Volumenkontraktion, die besonders stark z.B. beim Vermischen von Schwefelsäure mit Wasser oder von Ethanol mit Wasser auftritt, allgemein nur bei geringen Konzentrationen des jeweils gelösten Stoffes vernachlässigt werden kann, sollte für genaue Berechnungen stets die Standardform der Mischungsgleichung angewendet werden. Denn über

die Dichte einer Lösung lässt sich bei einer gegebenen Konzentration nach den Gl. (5.6) und (5.17) der entsprechende Massenanteil berechnen.

Beispiel 5.29

Durch Verdünnung von 75 ml einer wässrigen Schwefelsäurelösung der Stoffmengenkonzentration $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 15 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ mit Wasser bei 20°C soll eine Säurelösung der Stoffmengenkonzentration $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ hergestellt werden. Wie viel ml Wasser müssen bei der Verdünnung zugesetzt werden? Es gelten die folgenden Dichten:

$$\rho_{L,20}(\text{H}_2\text{SO}_4, 15) = 1,764 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1} \quad \rho_{L,20}(\text{H}_2\text{SO}_4, 0,5) = 1,030 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$$

$$\rho_{20}(\text{H}_2\text{O}) = 0,9982 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$$

Gesucht: $V(\text{H}_2\text{O})$

Gegeben: $V_{L,1}$, $c_1(\text{H}_2\text{SO}_4)$, $c_{M_s}(\text{H}_2\text{SO}_4)$

Lösung:

Für die Mischungsrechnung wird zunächst der Index 1 der Schwefelsäurelösung mit $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 15 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ zugeordnet.

Nach Gl. (5.28) lautet dann die hier zutreffende Mischungsgleichung:

$$w_1(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot m_{L,1} = w_{M_s}(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot m_{L,M_s}$$

Die Masse der Mischung m_{L,M_s} lässt sich durch die Summe der Masse der Schwefelsäurelösung $m_{L,1}$ und der Masse des zugefügten Wassers $m(\text{H}_2\text{O})$ ausdrücken. Damit gilt:

$$w_1(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot m_{L,1} = w_{M_s}(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot (m_{L,1} + m(\text{H}_2\text{O}))$$

Die Gleichung wird mathematisch nach $m(\text{H}_2\text{O})$ aufgelöst.

$$m(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m_{L,1} \cdot (w_1(\text{H}_2\text{SO}_4) - w_{M_s}(\text{H}_2\text{SO}_4))}{w_{M_s}(\text{H}_2\text{SO}_4)}$$

Die einzelnen Größen dieser Gleichung werden jetzt berechnet.

a) Nach Gl. (5.2):

$$m_{L,1} = V_{L,1} \cdot \rho_{L,1,20}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 75 \text{ ml} \cdot 1,764 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1} = 132,300 \text{ g}$$

b) Nach den Gln. (5.17) und (5.6):

$$w_1(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{\beta_1(\text{H}_2\text{SO}_4)}{\rho_{L,1,20}(\text{H}_2\text{SO}_4)}$$

mit $\beta_1(\text{H}_2\text{SO}_4) = c_1(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4)$

Mit der molaren Masse $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98,0784 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ folgt dann für den Massenanteil:

$$w_1(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{15 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot 98,0784 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{1,764 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1} \cdot 1000 \text{ ml} \cdot \text{l}^{-1}} = 0,8340$$

c) Für $w_{\text{Ms}}(\text{H}_2\text{SO}_4)$ ergibt sich entsprechend:

$$w_{\text{Ms}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,0476$$

Mit diesen Zwischenergebnissen lässt sich nun die Masse des Wassers berechnen.

$$m(\text{H}_2\text{O}) = \frac{132,300 \text{ g} \cdot (0,8340 - 0,0476)}{0,0476} = 2185,729 \text{ g}$$

Und das Volumen ergibt sich schließlich über die Dichte nach Gl. (5.1).

$$V(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{\rho_{20}(\text{H}_2\text{O})} = \frac{2185,729 \text{ g}}{0,9982 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}} = 2189,670 \text{ ml}$$

Ergebnis:

Es muss ein Volumen von 2189,670 ml Wasser zugesetzt werden.

Anmerkung: Berechnet man das Volumen des Verdünnungswassers nach Gl. (5.31), so erhält man den Wert $V(\text{H}_2\text{O}) = 2175,0 \text{ ml}$. Das tatsächlich für die Vermischung notwendige Wasservolumen ist aber nach den obigen Berechnungen wegen der Volumenkontraktion bei der Vermischung einer wässrigen Schwefelsäurelösung mit Wasser größer als dieser Wert. Generell nimmt eine Volumenkontraktion mit der Konzentration der zugemischten Lösung ebenfalls zu.

5.6 Übungsaufgaben

- 5.6-1** Wie viel mg SO_4^{2-} enthalten 50 ml einer Schwefelsäure mit der Stoffmengenkonzentration $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, und wie groß ist dabei die Massenkonzentration $\beta(\text{SO}_4^{2-})$?
- 5.6-2** Welche Stoffmenge an HCl enthält bei einer Temperatur von 20°C ein Volumen von 75 ml einer wässrigen Salzsäurelösung, wenn der relative Massenanteil $w_{\text{rel}}(\text{HCl}) = 20\%$ beträgt, und die darin gemessene Dichte den Wert $\rho_{\text{L},20}(\text{HCl}) = 1,098 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$ hat?
- 5.6-3** Eine Lösung der Verbindung Natriumhydroxid enthält in 65 ml die Masse von 130 mg NaOH. Wie groß sind Stoffmengen- und Massenkonzentration des Natriumhydroxids?
- 5.6-4** Wie viel kg einer 25 %igen Kalilauge werden gebildet, wenn 0,8 kg von einer 18 %igen Kalilauge mit der erforderlichen Masse 30 %iger Kalilauge gemischt werden?
- 5.6-5** Eine Lösung des Salzes Lithiumchlorid hat bei einem relativen Massenanteil von $w_{\text{rel}}(\text{LiCl}) = 12\%$ die Dichte $\rho_{\text{L},20}(\text{LiCl}) = 1,068 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$. Berechnen Sie mit diesen Angaben die entsprechende Stoffmengenkonzentration $c(\text{LiCl})$.
- 5.6-6** Eine Masse von 30 g der Verbindung $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ wird in Wasser gelöst und danach das Volumen auf 150 ml eingestellt. Berechnen Sie die Stoffmengenkonzentration der Natriumionen, die damit in dieser Lösung vorliegt.
- 5.6-7** Wie viel mg an chemisch gebundenem Stickstoff enthält ein Volumen von 230 ml einer Kaliumnitratlösung, wenn die Stoffmengenkonzentration $c(\text{KNO}_3) = 0,25 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ist?
- 5.6-8** Um 50 ml einer wässrigen Salpetersäurelösung mit der Stoffmengenkonzentration $c(\text{HNO}_3) = 6 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ herstellen zu können, soll das dafür notwendige Volumen einer wässrigen Ausgangslösung der Massenkonzentration $\beta(\text{HNO}_3) = 750 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ mit einer Pipette entnommen und anschließend mit Wasser auf das geforderte Volumen aufgefüllt werden. Welches Volumen muss mit der Pipette entnommen werden?
- 5.6-9** Ein Volumen von 1,5 l einer Mischung von Ethanol und Wasser hat die relative Volumenkonzentration $\sigma_{\text{rel}}(\text{H}_2\text{O}) = 37,5\%$. Wie viel g Wasser mussten für diese Mischung bei 18°C neben dem Alkohol eingewogen werden, wenn die Dichte des Wassers $\rho_{18}(\text{H}_2\text{O}) = 0,9986 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$ beträgt?

- 5.6-10** Eine Stoffportion von 120 ml Methanol (CH_3OH) wird mit Wasser bis zu einer relativen Volumenkonzentration $\sigma_{\text{rel}}(\text{CH}_3\text{OH}) = 17,25\%$ versetzt. Wie viel ml Wasser sind dabei zugefügt worden, und wie groß ist der relative Massenanteil $w_{\text{rel}}(\text{H}_2\text{O})$ der entstandenen Mischung, wenn die Temperatur einheitlich bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ liegt? Die Dichten sind:

$$\rho_{20}(\text{CH}_3\text{OH}) = 0,792 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1} \quad \rho_{20}(\text{H}_2\text{O}) = 0,9982 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$$

$$\rho_{\text{L},20}(\text{CH}_3\text{OH}, 17,25\%) = 0,976 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$$

- 5.6-11** Eine wässrige Ammoniaklösung hat bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ die Stoffmengenkonzentration $c(\text{NH}_3) = 1,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Berechnen Sie die Molalität $b(\text{NH}_3)$, wenn sich bei einer Dichtemessung der Lösung für diese Temperatur ein Wert von $\rho_{\text{L},20}(\text{NH}_3) = 0,987 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$ ergibt.

- 5.6-12** In einer Masse von 500 g Wasser werden bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ 45 g Kaliumdichromat aufgelöst, die Dichte ist $\rho_{\text{L},20}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 1,057 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$. Berechnen Sie die Massenkonzentration $\beta(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ und den relativen Stoffmengenanteil $x_{\text{rel}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$?

- 5.6-13** Es werden 450 ml einer 15 %igen Phosphorsäure benötigt, die Dichte dieser Lösung hat den Wert $\rho_{\text{L},20}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1,083 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$. Als Ausgangslösung dafür steht eine 36 %ige Phosphorsäure zur Verfügung. Wie viel g von dieser Lösung und wie viel g Wasser müssen gemischt werden, um die erforderliche Säure herstellen zu können?

- 5.6-14** Wie viel ml Wasser sind notwendig, um unter Zusatz eines Volumens von 320 ml Ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) eine Mischung herzustellen, in welcher der relative Volumenanteil $\varphi_{\text{rel}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 62,5\%$ beträgt?

- 5.6-15** Zur Vermischung von 50 ml Methanol (CH_3OH) wird bei einer Temperatur von $20\text{ }^\circ\text{C}$ Wasser bis zum Erreichen der relativen Volumenkonzentration $\sigma_{\text{rel}}(\text{CH}_3\text{OH}) = 12,4\%$ zugesetzt. Die entstandene Mischung hat eine Dichte von $\rho_{\text{L},20}(\text{CH}_3\text{OH}) = 0,982 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$. Wie groß sind darin die Molalität $b(\text{CH}_3\text{OH})$ und die Massenkonzentration $\beta(\text{CH}_3\text{OH})$? Für das reine Methanol gilt:

$$\rho_{20}(\text{CH}_3\text{OH}) = 0,792 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$$

- 5.6-16** Ein Volumen von 420 ml einer wässrigen Lösung von Natriumchlorid hat die Masse 498 g. Welchen relativen Massenanteil $w_{\text{rel}}(\text{NaCl})$ hat diese Lösung, wenn sich für $c(\text{NaCl}) = 5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ergibt?

- 5.6-17** Eine wässrige Lösung von 80 g Kaliumchlorid hat einen relativen Massenanteil von $w_{\text{rel}}(\text{KCl}) = 16\%$. Um wie viel Prozent muss die Lösung vorsichtig eingedampft werden, damit die entstehende Lösung die Molalität $b(\text{KCl}) = 5,5 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ hat?

- 5.6-18** In einer homogenisierten Bodenprobe der Masse 1,786 kg wurden in einer Analyse 59,65 mg Blei gefunden. Wie viel ppm entspricht dieser Gehalt?
- 5.6-19** Durch Verdünnung mit Wasser bei 20 °C soll aus 800 ml einer Salzsäurelösung mit der Stoffmengenkonzentration $c(\text{HCl}) = 10 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ und der Dichte $\rho_{\text{L},20}(\text{HCl}) = 1,157 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$ eine 20 %ige Salzsäurelösung hergestellt werden. Wie viel ml Wasser müssen dabei zugesetzt werden? Die Dichte des Wassers beträgt $\rho_{20}(\text{H}_2\text{O}) = 0,9982 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$.
- 5.6-20** Es sollen 1000 g von einer 40 %igen wässrigen Schwefelsäure hergestellt werden. Dafür stehen eine Schwefelsäure mit der Stoffmengenkonzentration $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 15 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ und $\rho_{\text{L},20}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,764 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$ und eine zweite 32 %ige Schwefelsäure zur Verfügung. Wie viel g der beiden Säuren müssen gemischt werden, um die erforderliche Schwefelsäure zu erhalten?
- 5.6-21** Aus einer 20 %igen Natronlauge, in der durch eine Messung die Dichte zu $\rho_{\text{L},20}(\text{NaOH}) = 1,219 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$ bestimmt worden ist, soll durch Verdünnung bei 20 °C ein Volumen von 500 ml einer Natronlauge mit der Massenkonzentration $\beta(\text{NaOH}) = 4 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ hergestellt werden. Berechnen Sie, wie viel ml der 20 %igen Natronlauge dazu benötigt werden.
- 5.6-22** Ein Industrieabwasser von 20 °C enthält 640 ppb der organischen Halogenverbindung Dichlormethan (CH_2Cl_2). Wie viel Gramm dieser Verbindung sind in einem Volumen von 2000 m³ enthalten, wenn die Dichte des Abwassers $\rho_{\text{L},20}(\text{Abwasser}) = 1,026 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$ beträgt?
- 5.6-23** Mit 180 g Natriumhydrogensulfat wird eine wässrige Lösung hergestellt, die einen relativen Massenanteil von $w_{\text{rel}}(\text{NaHSO}_4) = 45 \%$ hat. Welche Masse an Wasser war dafür erforderlich?
- 5.6-24** In 725 ml einer 10 %igen wässrigen Ammoniaklösung wird eine Dichte von $\rho_{\text{L},20}(\text{NH}_3) = 0,957 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$ gemessen. Wie groß sind in dieser Lösung die Stoffmengen- und die Massenkonzentration des Ammoniaks?
- 5.6-25** Das Volumen von 200 ml einer wässrigen Lösung von Kaliumnitrat hat die Stoffmengenkonzentration $c(\text{KNO}_3) = 1,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, und die Dichte beträgt $\rho_{\text{L},20}(\text{KNO}_3) = 1,098 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$. Welchen Wert haben der relative Massenanteil und der relative Stoffmengenanteil von Kaliumnitrat?
- 5.6-26** Von einer Lösung der Verbindung Chrom (III)-chlorid mit der Stoffmengenkonzentration $c(\text{CrCl}_3) = 40 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ werden 250 ml abgenommen und mit einem Volumen von 150 ml einer Lösung des Magnesiumchlorids mit der Stoffmengenkonzentration $c(\text{MgCl}_2) = 80 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ vermischt. Berechnen Sie die Masse des Chlors in dieser Mischung unter der Voraussetzung, dass sich die beiden Volumina beim Mischen additiv verhalten.

- 5.6-27** Wie groß ist das erforderliche Volumen einer 25 %igen Salzsäurelösung der Dichte $\rho_{L,20}(\text{HCl}) = 1,124 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$, um nach Zugabe der entsprechenden Wassermasse 150 ml einer Salzsäure der Stoffmengenkonzentration $c(\text{HCl}) = 3,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ herstellen zu können? Und welchen Wert hat der relative Stoffmengenanteil $x_{\text{rel}}(\text{HCl})$ in der 25 %igen Salzsäure?
- 5.6-28** Bei 20 °C werden 80 g des Salzes Ammoniumchlorid in 400 ml Wasser gelöst. Berechnen Sie den relativen Massenanteil $w_{\text{rel}}(\text{NH}_4\text{Cl})$, wenn die Dichte des Wassers $\rho_{20}(\text{H}_2\text{O}) = 0,9982 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$ beträgt.
- 5.6-29** Ein Volumen von 95 ml Essigsäure (CH_3COOH , kurz: HAc) wird bei einer Temperatur von 20 °C mit 350 ml Wasser versetzt. Wie groß sind in dieser Mischung die Größen $w_{\text{rel}}(\text{HAc})$, $c(\text{HAc})$ und $\beta(\text{HAc})$, wenn die folgenden Dichten gelten?
- $$\rho_{20}(\text{HAc}) = 1,048 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1} \quad \rho_{20}(\text{H}_2\text{O}) = 0,9982 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$$
- $$\rho_{L,20}(\text{HAc}) = 1,028 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$$
- 5.6-30** Eine Masse von 10,2 g der Verbindung $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ wird in wenig Wasser aufgelöst und diese Lösung dann mit Wasser auf ein Volumen von 100 ml aufgefüllt. Berechnen Sie dafür die Massenkonzentrationen $\beta(\text{NH}_4^+)$, $\beta(\text{Fe}^{2+})$ und $\beta(\text{SO}_4^{2-})$.

6 Homogene Gleichgewichte

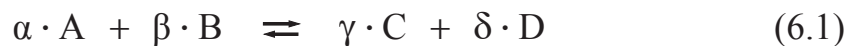
Bei einer homogenen chemischen Reaktion treten die Reaktionsteilnehmer in einer einheitlichen Phase auf. Dabei handelt es sich hier entweder um eine Gasreaktion, bei der alle Reaktanten und Produkte im Gaszustand vorliegen, oder um eine chemische Umsetzung, die in Lösung abläuft, bei der dann die Reaktanten und die Produkte gelöste Stoffe sind.

6.1 Massenwirkungsgesetz

Die meisten bekannten chemischen Reaktionen verlaufen *reversibel* und sind somit umkehrbar.

Im Verlauf einer reversiblen chemischen Reaktion wird ein Gleichgewichtszustand erreicht, in dem sowohl Reaktanten als auch Reaktionsprodukte nebeneinander vorliegen.

Solch eine reversible Reaktion ist in allgemeiner Form in der nachfolgenden Gleichung angegeben, s. dazu auch Kap. 3.3.



Der Doppelpfeil soll darauf hinweisen, dass diese Reaktion in beiden Richtungen abläuft. Trotzdem wird auch bei reversiblen Reaktionen häufig nur ein einfacher Pfeil gesetzt. Damit zwischen A und B eine Reaktion erfolgen kann, müssen die Teilchen der beiden Stoffe zunächst zusammenstoßen. Sieht man von geringen sterischen Einflüssen beim Zusammenstoß der Teilchen ab, ist daher die Reaktionsgeschwindigkeit dieses Vorgangs der Anzahl der Zusammenstöße je Zeiteinheit proportional. Da diese aber

wiederum von der Konzentration der beteiligten Stoffe abhängt, ergibt sich für die Reaktionsgeschwindigkeit v_{\rightarrow} der in Gl. (6.1) von links nach rechts verlaufenden so genannten Hinreaktion:

$$v_{\rightarrow} = k_{\rightarrow} \cdot c^{\alpha}(\text{A}) \cdot c^{\beta}(\text{B}) \quad (6.2a)$$

Dabei ist k_{\rightarrow} die Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion, und die Exponenten der Konzentrationen entsprechen den jeweiligen Reaktionskoeffizienten. Aus den gleichen Gründen folgt für die Rückreaktion:

$$v_{\leftarrow} = k_{\leftarrow} \cdot c^{\gamma}(\text{C}) \cdot c^{\delta}(\text{D}) \quad (6.2b)$$

Hierin ist jetzt k_{\leftarrow} die Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion. Im eingestellten Gleichgewicht sind die Geschwindigkeiten der Hin- und der Rückreaktion gleich groß geworden. Dafür gilt dann also:

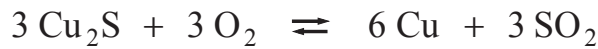
$$v_{\rightarrow} = v_{\leftarrow} \quad (6.3)$$

Da im eingestellten Gleichgewicht Hin- und Rückreaktion mit gleicher Geschwindigkeit weiterhin ablaufen, wird dieser Gleichgewichtszustand auch als ein *dynamisches Gleichgewicht* bezeichnet. Weil dabei aber insgesamt die Konzentrationen jetzt konstant bleiben, ändert sich die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches nicht mehr. Indem man nun gemäß Gl. (6.3) die beiden Gln. (6.1 a) und (6.1 b) gleichsetzt, anschließend die Geschwindigkeitskonstanten k_{\rightarrow} und k_{\leftarrow} durcheinander dividiert und dafür die Gleichgewichtskonstante K_c einführt, gelangt man zu einem quantitativen Zusammenhang zwischen Hin- und Rückreaktion.

$$K_c = \frac{c^{\gamma}(\text{C}) \cdot c^{\delta}(\text{D})}{c^{\alpha}(\text{A}) \cdot c^{\beta}(\text{B})} \quad (6.4)$$

Diese Gleichung wird als *Massenwirkungsgesetz* (MWG) bezeichnet, die Größe K_c ist dabei die stöchiometrische Gleichgewichtskonstante, in der Hin- und Rückreaktion zusammengefasst werden. Ihr Zahlenwert beschreibt die resultierende Gesamtreaktion. Sie gibt für eine bestimmte chemische Reaktion das Verhältnis der Konzentrationen von Reaktanten und Produkten an, die im eingestellten Gleichgewicht nebeneinander vorliegen. Dabei ist der Begriff der „Massen“ historisch zu sehen. Die Einheit einer Gleichgewichtskonstante K_c erhält man für eine betreffende chemische Reaktion durch Kürzen der entsprechenden Konzentrationseinheiten. Die

generelle Anwendung des Massenwirkungsgesetzes lässt sich aus den folgenden Beispielen ersehen.



$$\Rightarrow K_c = \frac{c^6(\text{Cu}) \cdot c^3(\text{SO}_2)}{c^3(\text{Cu}_2\text{S}) \cdot c^3(\text{O}_2)} \quad \text{Einheit: mol}^3 \cdot \text{l}^3$$



$$\Rightarrow K_c = \frac{c(\text{Cl}_2) \cdot c^2(\text{NaOH}) \cdot c(\text{H}_2)}{c^2(\text{NaCl}) \cdot c^2(\text{H}_2\text{O})} \quad \text{Einheit: 1}$$



$$\Rightarrow K_c = \frac{c^2(\text{NH}_3)}{c(\text{N}_2) \cdot c^3(\text{H}_2)} \quad \text{Einheit: l}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$$

Die Gleichgewichtskonstante hängt noch von der Temperatur ab. Bei einer *exothermen* Reaktion wird K_c mit steigender Temperatur kleiner, bei einer *endothermen* Reaktion wird K_c mit steigender Temperatur größer. Im Fall einer gegebenen und damit feststehenden Temperatur hat eine Gleichgewichtskonstante einen für die betreffende Reaktion charakteristischen Wert. Ist $K_c > 1$, so ist im Gleichgewichtszustand mehr vom Produkt als von den Reaktanten vorhanden. Man sagt dazu, das Gleichgewicht liege auf der rechten Seite der Reaktionsgleichung, und zwar umso mehr, je größer der Zahlenwert von K_c ist. Im umgekehrten Fall, wenn also $K_c < 1$ ist, liegt dann das Gleichgewicht auf der linken Seite der Reaktionsgleichung. Die entsprechende Reaktion verläuft daher unvollständig, und zwar umso mehr, je kleiner der Zahlenwert von K_c ist.

Liegen bei Gasreaktionen Reaktanten und Produkte im Gaszustand vor, so kann die Konzentration c der jeweiligen Komponente der Gasmischung durch deren Partialdruck p ersetzt werden. Denn die Konzentration und der

Partialdruck eines gasförmigen Stoffes sind bei gegebener Temperatur einander proportional. Auf diese Weise gelangt man zur Gleichgewichtskonstante K_p . Für das oben angeführte Beispiel der Ammoniaksynthese aus den Elementen lautet diese Gleichgewichtskonstante:

$$K_p = \frac{p^2(\text{NH}_3)}{p(\text{N}_2) \cdot p^3(\text{H}_2)}$$

Beispiel 6.1

Ein Gemisch von 0,7 mol H_2 und 1,3 mol I_2 wird in einem Reaktionsgefäß mit einem Volumen von 1000 ml auf eine Temperatur von 450°C erhitzt. Eine quantitative Messung ergibt, dass dabei 1,297 mol HI entstanden sind. Wie groß ist die Gleichgewichtskonstante K_c dieser Reaktion?

Gesucht: K_c

Gegeben: $n_R(\text{H}_2)$, $n_R(\text{I}_2)$, $n_P(\text{HI})$, V

Lösung:

Die Reaktionsgleichung dieser Gasreaktion lautet:



Daraus ergeben sich die folgenden Stoffmengenrelationen:

$$\frac{n_R(\text{H}_2)}{n_P(\text{HI})} = \frac{1}{2} \quad \Leftrightarrow \quad n_R(\text{H}_2) = \frac{1}{2} n_P(\text{HI})$$

$$\frac{n_R(\text{I}_2)}{n_P(\text{HI})} = \frac{1}{2} \quad \Leftrightarrow \quad n_R(\text{I}_2) = \frac{1}{2} n_P(\text{HI})$$

Damit folgt insgesamt:

$$n_R(\text{H}_2) = n_R(\text{I}_2) = \frac{1}{2} n_P(\text{HI})$$

Diese Stoffmengenrelationen sind letztlich nur eine andere Form der chemischen Gleichung. Da das Reaktionsvolumen für alle Reaktionsteilnehmer dasselbe ist, gilt auch die folgende Relation:

$$c_R(\text{H}_2) = c_R(\text{I}_2) = \frac{1}{2} c_P(\text{HI})$$

Und damit ist für $V = 1000$ ml:

$$c_{\text{R}}(\text{H}_2) = c_{\text{R}}(\text{I}_2) = 0,5 \cdot 1,297 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} = 0,6485 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

Durch Anwendung des Massenwirkungsgesetzes wird jetzt die Gleichgewichtskonstante K_{c} für diese Reaktion aufgestellt.

$$K_{\text{c}} = \frac{c^2(\text{HI})}{c(\text{H}_2) \cdot c(\text{I}_2)}$$

Die Konzentrationen von H_2 und I_2 im eingestellten Gleichgewicht ergeben sich jeweils als die Differenz zwischen der Ausgangskonzentration c_0 und dem durch die Reaktion verbrauchten Anteil. Es gilt:

$$\begin{aligned} c(\text{H}_2) &= c_0(\text{H}_2) - c_{\text{R}}(\text{H}_2) \\ &= 0,7 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} - 0,6485 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} = 0,0515 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} c(\text{I}_2) &= c_0(\text{I}_2) - c_{\text{R}}(\text{I}_2) \\ &= 1,3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} - 0,6485 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} = 0,6515 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \end{aligned}$$

Mit diesen Werten lässt sich jetzt K_{c} berechnen.

$$K_{\text{c}} = \frac{1,297^2 \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}}{0,0515 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot 0,6515 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}} = 50,1370$$

Der Wert von K_{c} ist dimensionslos, da sich in der Gleichung die Konzentrations-einheiten zu 1 kürzen lassen.

Ergebnis:

Die Gleichgewichtskonstante für diese Reaktion beträgt $K_{\text{c}} = 50,1370$.

6.2 Aktivität und Ionenstärke

Das in Gl. (6.4) für eine allgemeine chemische Reaktion aufgestellte Massenwirkungsgesetz gilt in dieser Form nur für stark verdünnte Lösungen. In höher konzentrierten Lösungen ist die stöchiometrisch wirksame Konzentration aufgrund von Wechselwirkungen zwischen den Teilchen der ge-

lösten Stoffe geringer als die tatsächliche Konzentration. Das bedeutet, dass der Wert der Gleichgewichtskonstante K_c nicht nur von der Temperatur, sondern auch noch von Art und Konzentration der gelösten Stoffe abhängt. Damit die in Gl. (6.4) definierte Gleichgewichtskonstante auch bei höheren Konzentrationen eine wirkliche Konstante bleibt, muss die tatsächliche Konzentration eines gelösten Stoffes noch mit einem Korrekturfaktor versehen werden. Damit gelangt man zum Begriff der Aktivität a eines gelösten Stoffes X, die sich aus seiner Konzentration berechnen lässt.

$$a(X) = f(X) \cdot c(X) \quad (6.5)$$

Darin wird der dimensionslose Koeffizient $f(X)$ als *Aktivitätskoeffizient* von X bezeichnet. Er kann als der frei wirksame Anteil der an einem Reaktionsgleichgewicht teilnehmenden Teilchen betrachtet werden. Im Allgemeinen hat ein Aktivitätskoeffizient den Wert $f(X) < 1$. Bei Verwendung der Aktivitäten kommt man zur *thermodynamischen* Gleichgewichtskonstante K_a . Diese Größe ist von der Konzentration unabhängig und somit nur noch eine Funktion der Temperatur. Für die Reaktion in Gl. (6.1) lautet dann die thermodynamische Gleichgewichtskonstante:

$$K_a = \frac{a^\gamma(C) \cdot a^\delta(D)}{a^\alpha(A) \cdot a^\beta(B)} \quad (6.6)$$

Die Aktivität einer reinen flüssigen oder festen Phase, die an einem heterogenen Gleichgewicht teilnimmt, kann als konstant angenommen werden und erhält den Zahlenwert 1. Mit zunehmender Verdünnung einer Lösung nimmt die gegenseitige Beeinflussung der Teilchen stetig ab, so dass damit f immer mehr gegen 1 geht. Im Grenzfall mit $f = 1$ und $a = c$ gilt dann wieder die stöchiometrische Gleichgewichtskonstante K_c . Dadurch kann bei praktischen Beispielen in stark verdünnten Lösungen anstatt mit Aktivitäten in guter Näherung mit Konzentrationen gerechnet werden. Dies gilt insbesondere bei Lösungen von Nichtelektrolyten, in denen die Wechselwirkung der neutralen Moleküle untereinander bei nicht allzu großen Konzentrationen relativ gering ist. Für eine genauere Berechnung müssen aber auch hier stets die Aktivitäten verwendet werden.

Handelt es sich bei den gelösten Stoffen um Elektrolyten, so besteht die Wechselwirkung der Teilchen in der gegenseitigen elektrostatischen Anziehung der Ionen. Dieses so genannte reale Verhalten von Elektrolytlösungen wird dabei hauptsächlich durch die Ionenstärke der Lösung verursacht. Dadurch kann ein Aktivitätskoeffizient zum Teil erheblich von dem

Wert 1 abweichen. Die Ionenstärke I ergibt sich aus der Anzahl, also der Konzentration, und den Ladungszahlen sämtlicher Ionen der Lösung. Für diese Größe gilt die folgende Beziehung.

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum_i c_i \cdot z_i^2 \quad (6.7)$$

In der Gleichung bedeuten c_i die Konzentration des Ions i und z_i seine Ladungszahl. Die Einheit der Ionenstärke ist $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ und damit diejenige der Stoffmengenkonzentration.

Beispiel 6.2

Wie groß ist die Ionenstärke I einer Lösung, die in einem Volumen von 200 ml an gelösten Verbindungen die Stoffmengen 0,1 mol Natriumsulfat, 0,05 mol Magnesiumchlorid und 0,02 mol Chrom (III)-chlorid enthält?

Gesucht: I *Gegeben:* V_L , $n(\text{Na}_2\text{SO}_4)$, $n(\text{MgCl}_2)$, $n(\text{CrCl}_3)$

Lösung:

Zunächst ergeben sich nach Gl. (5.3) die folgenden Stoffmengenkonzentrationen:

$$c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \qquad c(\text{MgCl}_2) = 0,25 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$c(\text{CrCl}_3) = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

Mit Hilfe von Gl. (6.7) lässt sich damit die Ionenstärke der Lösung als Summe der Ionenstärken der einzelnen gelösten Verbindungen berechnen.

$$\begin{aligned} \text{Na}_2\text{SO}_4: \quad I_1 &= 0,5 \cdot (c(\text{Na}^+) \cdot z^2(\text{Na}^+) + c(\text{SO}_4^{2-}) \cdot z^2(\text{SO}_4^{2-})) \\ &= 0,5 \cdot (1 \cdot 1^2 + 0,5 \cdot 2^2) = 1,5 \qquad \text{in mol} \cdot \text{l}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{MgCl}_2: \quad I_2 &= 0,5 \cdot (c(\text{Mg}^{2+}) \cdot z^2(\text{Mg}^{2+}) + c(\text{Cl}^-) \cdot z^2(\text{Cl}^-)) \\ &= 0,5 \cdot (0,25 \cdot 2^2 + 0,5 \cdot 1^2) = 0,75 \qquad \text{in mol} \cdot \text{l}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{CrCl}_3: \quad I_3 &= 0,5 \cdot (c(\text{Cr}^{3+}) \cdot z^2(\text{Cr}^{3+}) + c(\text{Cl}^-) \cdot z^2(\text{Cl}^-)) \\ &= 0,5 \cdot (0,1 \cdot 3^2 + 0,3 \cdot 1^2) = 0,6 \qquad \text{in mol} \cdot \text{l}^{-1} \end{aligned}$$

Die gesamte Ionenstärke der Lösung erhält man dann aus der Summe dieser drei einzelnen Beiträge.

$$I = 2,85 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

Ergebnis:

Die Ionenstärke der Lösung beträgt $I = 2,85 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

Anmerkung: Aus den Einzelergebnissen ist ersichtlich, dass die Ionenstärke eines gelösten starken Elektrolyten nach G. (6.7) stets ein ganzes Vielfaches der Konzentration dieses Elektrolyten ist.

In einer verdünnten Elektrolytlösung ist der Aktivitätskoeffizient einer bestimmten Ionenart nahezu ausschließlich eine Funktion der Ionenstärke dieser Lösung. Nach einer von *Debye* und *Hückel* abgeleiteten Theorie gilt bei geringer Ionenstärke ($I \leq 0,01$) für den Aktivitätskoeffizienten f_i einer Ionensorte i mit der Ionenladung z_i bei einer Temperatur bis 25°C :

$$\lg f_i = -0,5 \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I} \quad (6.8)$$

Bei höherer Ionenstärke ($I < 0,1$) kann man den Aktivitätskoeffizienten näherungsweise nach folgender Gleichung berechnen:

$$\lg f_i = -0,5 \cdot \frac{z_i^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (6.9)$$

Ist die Ionenstärke der Lösung $I > 0,1$, so lassen sich die Aktivitätskoeffizienten nicht mehr theoretisch berechnen, sondern sie müssen in jedem Einzelfall experimentell ermittelt werden. Denn der spezifische Einfluss unterschiedlicher Ionen gleicher Ladungszahl kann dann nicht mehr vernachlässigt werden. Die Tabelle 6.1 enthält nach den Gln. (6.8) bzw. (6.9) berechnete Aktivitätskoeffizienten von gelösten Ionen mit verschiedener Ionenladung z in Abhängigkeit von der jeweiligen Ionenstärke der Lösung. Wie aus diesen Tabellenwerten ersichtlich ist, nimmt der Aktivitätskoeffizient einer Ionenart, z.B. Fe^{2+} oder Cl^- , mit ansteigender Ionenstärke der Lösung ab. Und zwar umso mehr, je höher die Ladung der betreffenden Ionenart ist.

Tabelle 6.1 Aktivitätskoeffizienten f_i für verschiedene Ionenstärken I

| I in $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ | f_i für $z = 1$ | f_i für $z = 2$ | f_i für $z = 3$ |
|---|-------------------|-------------------|-------------------|
| 0 | 1 | 1 | 1 |
| 0,001 | 0,96 | 0,86 | 0,77 |
| 0,005 | 0,92 | 0,72 | 0,48 |
| 0,010 | 0,89 | 0,63 | 0,35 |
| 0,050 | 0,81 | 0,43 | 0,15 |
| 0,100 | 0,76 | 0,33 | 0,08 |

Den Einfluss verschiedener Konzentrationen eines einzigen gelösten Elektrolyten auf die Aktivität einer Ionenart bei 25 °C gibt Tabelle 6.2 wieder. Dabei wurden die Aktivitäten nach Gl. (6.5) berechnet. Da es sich dabei um Natronlauge und somit auch um einen starken Elektrolyten handelt, ist das gelöste Natriumhydroxid vollständig dissoziiert. Die Konzentrationsangaben gelten also genauso für die Hydroxidionen. Im Falle von 1-1-Elektrolyten sind nach der Gl. (6.7) Konzentration und Ionenstärke vom Zahlenwert her gleich, so dass diese Tabellenwerte auch in Tabelle 6.1 an entsprechender Stelle aufgeführt sind.

Tabelle 6.2 Aktivitäten bei verschiedenen Konzentrationen

| $c(\text{NaOH})$ in $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ | $c(\text{OH}^-)$ in $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ | $f(\text{OH}^-)$ | $a(\text{OH}^-)$ in $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ |
|--|--|------------------|--|
| 0,10 | 0,10 | 0,76 | 0,076 |
| 0,01 | 0,01 | 0,89 | 0,0089 |
| 0,001 | 0,001 | 0,96 | 0,00096 |
| 0,0001 | 0,0001 | 0,99 | 0,000099 |

Wie die Werte in Tabelle 6.2 zeigen, kann man in stärker verdünnter wässriger Lösung eines 1-1-Elektrolyten, also bei Vorlage von einwertigen Ionen, als Näherung mit Konzentrationen statt mit Aktivitäten rechnen, da dabei die Aktivitätskoeffizienten gegen 1 gehen. Die Tabelle 6.3 enthält für wässrige Lösungen gleicher Chloridkonzentrationen verschiedener Chloride die nach den Gln. (6.8) und (6.5) berechneten Aktivitäten $a(\text{Cl}^-)$.

Tabelle 6.3 Aktivitäten bei gleichen Konzentrationen

| Chlorid in mol · l ⁻¹ | $c(\text{Cl}^-)$ in mol · l ⁻¹ | $f(\text{Cl}^-)$ | $a(\text{Cl}^-)$ in mol · l ⁻¹ |
|----------------------------------|---|------------------|---|
| $c(\text{NaCl}) = 0,0030$ | 0,0030 | 0,94 | 0,00282 |
| $c(\text{MgCl}_2) = 0,0015$ | 0,0030 | 0,93 | 0,00279 |
| $c(\text{AlCl}_3) = 0,0010$ | 0,0030 | 0,91 | 0,00273 |

Wie wegen der zunehmenden Ionenstärke der Lösungen in Tabelle 6.3 zu erwarten ist, wird der Aktivitätskoeffizient und damit die Aktivität des Chloridions mit steigender Ionenladung des jeweiligen Kations geringer. Aber es lässt sich auch aus der Tabelle entnehmen, dass man bei einwertigen Ionen in verdünnter Lösung wieder näherungsweise mit Konzentrationen statt mit Aktivitäten rechnen kann. Soweit nicht anders angegeben werden im Folgenden der Einfachheit halber generell Konzentrationen anstatt Aktivitäten verwendet.

Die Aktivitäten reiner flüssiger oder fester Phasen werden 1 gesetzt, der reine Stoff wird dadurch als Standardzustand gewählt. Weil in einer verdünnten wässrigen Lösung das Wasser fast als reines Lösemittel vorliegt, kann dabei die Aktivität des Wassers ebenfalls 1 gesetzt werden, da der Zustand eines reinen Lösemittels wieder dem Standardzustand entspricht. Aus diesem Grund erhält in chemischen Gleichgewichtsreaktionen Wasser als Reaktionsteilnehmer die Aktivität 1 mol · l⁻¹.

Beispiel 6.3

In einer wässrigen Lösung, die eine Temperatur von 22 °C hat, liegen die beiden Verbindungen Natriumchlorid und Natriumsulfat dissoziiert in den Konzentrationen $c(\text{NaCl}) = 0,0050 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ und $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,0010 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ vor. Berechnen Sie die Aktivitäten der Ionen Na^+ , Cl^- und SO_4^{2-} .

Gesucht: $a(\text{Na}^+)$, $a(\text{Cl}^-)$, $a(\text{SO}_4^{2-})$ *Gegeben:* $c(\text{NaCl})$, $c(\text{Na}_2\text{SO}_4)$

Lösung:

Die Ionenstärke der Lösung ergibt sich aus Gl. (6.7), sie wird zunächst für die beiden Verbindungen getrennt ermittelt.

Für NaCl:
$$I_1 = 0,5 \cdot (c(\text{Na}^+) \cdot z^2(\text{Na}^+) + c(\text{Cl}^-) \cdot z^2(\text{Cl}^-))$$

Mit $c(\text{Na}^+) = c(\text{Cl}^-) = c(\text{NaCl})$ folgt:

$$I_1 = 0,5 \cdot (0,005 \cdot 1^2 + 0,005 \cdot 1^2) = 0,005 \quad \text{in mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

Für Na_2SO_4 :
$$I_2 = 0,5 \cdot (c(\text{Na}^+) \cdot z^2(\text{Na}^+) + c(\text{SO}_4^{2-}) \cdot z^2(\text{SO}_4^{2-}))$$

Mit $c(\text{Na}^+) = 2c(\text{Na}_2\text{SO}_4)$ und $c(\text{SO}_4^{2-}) = c(\text{Na}_2\text{SO}_4)$ folgt:

$$I_2 = 0,5 \cdot (0,002 \cdot 1^2 + 0,001 \cdot 2^2) = 0,003 \quad \text{in mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

Als gesamte Ionenstärke erhält man:

$$I = I_1 + I_2 = 0,008 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

Damit lassen sich jetzt die Aktivitätskoeffizienten nach Gl. (6.8) berechnen.

$$f(\text{Na}^+) = 0,90 \quad , \quad f(\text{Cl}^-) = 0,90 \quad , \quad f(\text{SO}_4^{2-}) = 0,66$$

Um daraus nach Gl. (6.5) die Aktivitäten erhalten zu können, sind noch die entsprechenden Konzentrationen erforderlich. Dafür gilt nach den obigen Konzentrationsrelationen für die beiden Verbindungen:

$$c(\text{Na}^+) = 0,0050 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} + 2 \cdot 0,0010 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} = 0,0070 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$c(\text{Cl}^-) = 0,0050 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$c(\text{SO}_4^{2-}) = 0,0010 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

Mit diesen Werten ergibt sich dann für die Aktivitäten:

$$a(\text{Na}^+) = f(\text{Na}^+) \cdot c(\text{Na}^+) = 0,90 \cdot 0,0070 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} = 0,0063 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$a(\text{Cl}^-) = f(\text{Cl}^-) \cdot c(\text{Cl}^-) = 0,90 \cdot 0,0050 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} = 0,0045 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$a(\text{SO}_4^{2-}) = f(\text{SO}_4^{2-}) \cdot c(\text{SO}_4^{2-}) = 0,66 \cdot 0,0010 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} = 0,0007 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

Ergebnis:

Die Aktivitäten sind: $a(\text{Na}^+) = 0,0063 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $a(\text{Cl}^-) = 0,0045 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
und $a(\text{SO}_4^{2-}) = 0,0007 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

6.3 Säure-Base-Reaktionen

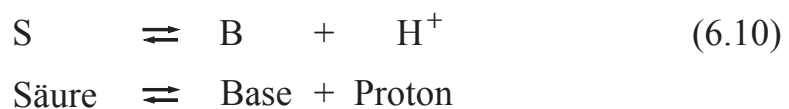
Säure-Base-Reaktionen stellen ein wesentliches Gebiet der homogenen Reaktionsgleichgewichte dar. Sie finden bei einem gelösten Stoff immer dann statt, wenn zwischen ihm und dem verwendeten Lösemittel Protonenübertragungen möglich sind. Säure-Base-Reaktionen können aber auch zwischen den Molekülen der gelösten Stoffe selbst oder zwischen den Molekülen des Lösemittels ablaufen.

6.3.1 Säure-Base-Paare

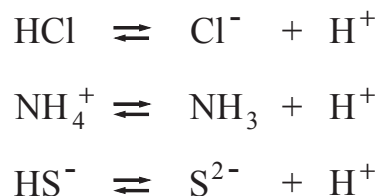
Nach einer Theorie von *Brönsted* gelten für Säuren und Basen die nachfolgenden beiden Definitionen.

Eine Säure ist ein Stoff, der Protonen abgeben kann.
Eine Base ist ein Stoff, der Protonen aufnehmen kann.

Dabei können Säure und Base entweder als Ionen oder als Moleküle vorliegen. Die Protonen werden bei einer Säure-Base-Reaktion häufig als H^+ - Ionen bezeichnet. Die schematische Grundgleichung für eine Säure-Base-Reaktion lautet:



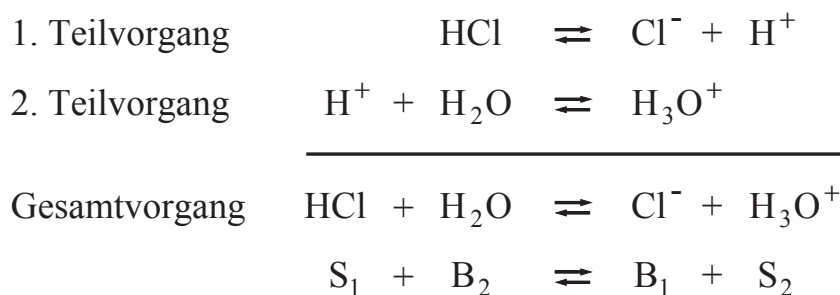
Der Doppelpfeil weist speziell darauf hin, dass es sich hierbei um eine Gleichgewichtsreaktion handelt. Beispiele für diese Grundgleichung sind:



Die Säure und die zugehörige Base unterscheiden sich somit in einem Proton. Dabei geht nach der obigen Gleichung z.B. die Säure HCl durch

Protonenabgabe in die *konjugierte* oder *korrespondierende* Base Cl^- über. Umgekehrt geht die Base NH_3 durch Protonenaufnahme in die *konjugierte* oder *korrespondierende* Säure NH_4^+ über. Säure und Base bilden jeweils ein korrespondierendes *Säure-Base-Paar*, das auch als *Protolytensystem* bezeichnet wird, in dem Säure und Base die *Protolyte* genannt werden. Nach der Ladung der vorliegenden Säuren und Basen unterscheidet man zwischen Neutralsäuren und Neutralbasen, Kationensäuren und Kationenbasen sowie Anionensäuren und Anionenbasen.

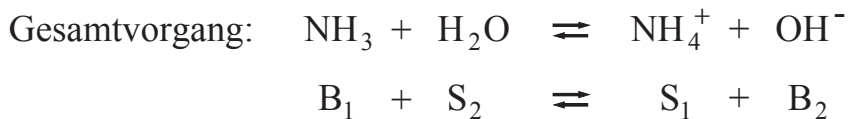
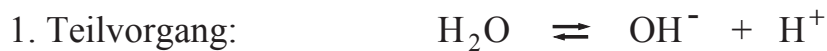
Eine Reaktion, bei der aus einer Säure durch Abgabe eines Protons die korrespondierende Base entsteht, kann aber nicht isoliert vor sich gehen. Denn ein Proton hat als Elementarteilchen entsprechend seiner äußerst geringen Größe eine hohe positive Ladungsdichte und kann unter diesen Umständen in Lösungen nicht frei existieren. Folglich muss es nach der Abspaltung von der Säure momentan von einem anderen Molekül oder Ion wieder gebunden werden. Da dann dieses Teilchen wegen der Protonenaufnahme eine Base darstellt, müssen für eine Säure-Base-Reaktion stets mindestens zwei Protolytensysteme vorhanden sein. Die Protonenverteilung zwischen zwei Protolytensystemen wird auch als *Protolyse* bezeichnet. Als Beispiel dafür dient die Einleitung von gasförmigem Chlorwasserstoff in Wasser, wodurch eine Salzsäurelösung hergestellt wird. Die dabei ablaufende Protonenübertragung lässt sich in zwei Teilvorgänge zerlegen.



Die Protonenübertragung findet zwischen den beiden korrespondierenden Säure-Base-Paaren HCl/Cl^- (S_1/B_1) und $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ (S_2/B_2) statt. Da ein in dem 1. Teilvorgang abgespaltenes Proton im Anschluss daran in dem 2. Teilvorgang von einem Wassermolekül wieder gebunden wird, reagiert dieses dabei als Base, wodurch die Säure H_3O^+ gebildet wird. Das Ion H_3O^+ wird als *Oxoniumion* bezeichnet, es liegt aber in verschiedenen Hydraten vor, z.B. als *Hydroniumion* H_9O_4^+ ($\text{H}_3\text{O}^+ \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$). Demnach ist also H_3O^+ nur eine vereinfachte Schreibweise. Das Oxoniumion ist eine Säure, weil es ein Proton abgeben kann. Ob und in welchem Ausmaß es in

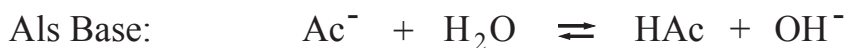
dieser Salzsäurelösung dann auch so reagiert, ist eine Frage der relativen Säure- und Basestärke, s. dazu Kap. 6.3.3. Umgekehrt ist das entstandene Ion Cl^- eine Base, weil es ein Proton aufnehmen kann. Ob und in welchem Ausmaß es so reagiert, hängt wiederum von der relativen Säure- und Basestärke ab.

Ein weiteres Beispiel ist die Darstellung einer Ammoniaklösung durch Einleiten von gasförmigem Ammoniak in Wasser. Die hierbei ablaufenden beiden Teilvorgänge sind:



Der Protonenübergang findet zwischen den beiden korrespondierenden Säure-Base-Paaren $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ (S_1/B_1) und $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ (S_2/B_2) statt. Da in diesem Fall vom Wassermolekül ein Proton abgespalten wird, fungiert Wasser hier als eine Säure, wodurch dann die Base OH^- gebildet wird. Das Ion OH^- wird als *Hydroxidion* bezeichnet, es liegt ebenfalls hydratisiert vor, z.B. als H_7O_4^- ($\text{OH}^- \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$). Das abgespaltene Proton wird von der Base NH_3 wieder aufgenommen, wodurch die Säure NH_4^+ entsteht.

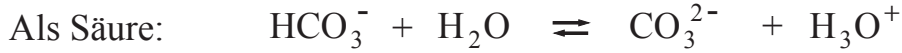
Wenn man weiterhin beispielsweise das korrespondierende Säure-Base-Paar HAc/Ac^- ($\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$) betrachtet, dann sind dabei mit dem Lösemittel Wasser folgende protolytische Reaktionen möglich:



Offensichtlich kann also das Wasser je nach Reaktionspartner sowohl als Säure als auch als Base reagieren. Solche Stoffe werden *Ampholyte* genannt, sie reagieren *amphoter*. Daneben gibt es noch weitere Ampholyte, wozu u.a. die Anionen HS^- , HCO_3^- , HSO_4^- oder HPO_4^{2-} gehören. Wenn man z.B. die Verbindung KHCO_3 in Wasser auflöst, dann findet zunächst eine Dissoziation des Salzes statt.



Von den gebildeten Ionen ist das Kation K^+ kein Protolyt, aber das Anion ist ein Ampholyt und reagiert mit dem Wasser als Säure und als Base.



Löst man z.B. das Salz Natriumacetat in Wasser auf, so ist zwar das darin enthaltene Anion Ac^- kein Ampholyt, aber analog laufen die folgenden Reaktionen ab.



Das dabei entstehende Kation Na^+ ist zwar wieder kein Protolyt, aber die Acetationen gehen eine Protolysereaktion ein.



Deswegen ist eine wässrige Lösung von Natriumacetat leicht basisch. Während also die hydratisierten Kationen Na^+ oder K^+ keine Protolyte sind, reagieren gelöste höherwertige Kationen als Säure, da sie aufgrund der höheren Ladung aus ihrer *Hydrathülle* Protonen abstoßen können, z.B.:



Die beschriebenen Protonenübertragungen sind somit nur bei Anwesenheit von mindestens zwei Protolytsystemen möglich. Dafür kommen nicht nur wässrige Lösungen infrage, sondern generell alle Lösemittel, in denen Protonen übertragen werden können, wie z.B. in flüssigem Ammoniak. Die Säure-Base-Funktion des Lösemittels Ammoniak lässt sich am besten aus einer Gleichung ersehen, in der die *Autoprotolyse* des Ammoniaks dargestellt ist. Unter einer Autoprotolyse versteht man Protonenübertragungen zwischen Teilchen der gleichen Art.



Dabei werden also die Säure NH_4^+ und die Base NH_2^- gebildet. Diese Säure oder Base entstehen dann auch, wenn Ammoniak als Lösemittel verwendet wird und mit einem darin gelösten Stoff Protonen austauscht.

Wird aber beispielsweise gasförmiger Chlorwasserstoff in wasserfreies reines Benzol eingeleitet, so kann HCl nicht als Säure reagieren, da Benzol keine basischen Eigenschaften besitzt und deswegen auch keine Protonen aufnehmen kann. HCl liegt somit in Benzol nur molekular gelöst vor.

6.3.2 Ionenprodukt des Wassers und pH - Wert

Auch in reinem Wasser läuft in allerdings sehr geringem Ausmaß eine Säure-Base-Reaktion ab. Denn da Wasser ein Ampholyt ist, können durch die Autoprotolyse zwischen den Wassermolekülen Protonen übertragen werden. Für diese Autoprotolyse lautet die Reaktionsgleichung:



Dabei reagiert das erste Wassermolekül als Base und nimmt ein Proton auf, während das zweite Wassermolekül als Säure reagiert und dadurch ein Proton abgibt. Das chemische Gleichgewicht liegt aber sehr stark auf der linken Seite der Reaktionsgleichung (s. Kap. 6.1), weshalb auch in reinem Wasser die Konzentrationen $c(\text{H}_3\text{O}^+)$ und $c(\text{OH}^-)$ nur sehr gering sind. Wenn man auf diese Autoprotolysegleichung das Massenwirkungsgesetz anwendet, so erhält man als Gleichgewichtskonstante:

$$K_c = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c^2(\text{H}_2\text{O})} \quad (6.11)$$

Bei diesem Gleichgewicht ist die Konzentration des neutralen Wassers im Verhältnis zu den Konzentrationen der Oxonium- bzw. Hydroxidionen sehr hoch. Werden deshalb die Ionen aufgrund ihrer sehr geringen Konzentration vernachlässigt, dann errechnet sich z.B. bei 24 °C die Konzentration des reinen Wassers mit seiner molaren Masse und der Dichte bei dieser Temperatur zu $c(\text{H}_2\text{O}) = 55,36 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Da aber ein solch hoher Wert durch die obige Autoprotolysereaktion quasi nicht verändert wird, kann $c(\text{H}_2\text{O})$ trotz dieser Reaktion bei einer relativen Betrachtung als konstant angesehen werden. Ausgehend von Gl. (6.11) führt somit das Produkt von K_c und $c^2(\text{H}_2\text{O})$ zu einer neuen Konstanten K_w , für die sich ergibt:

$$c^2(\text{H}_2\text{O}) \cdot K_c = c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = K_w \quad (6.12)$$

Diese Gleichung gilt ebenso für verdünnte Lösungen, da durch einen in geringer Konzentration gelösten Stoff die Konzentration des Wassers nur unwesentlich verändert wird. Deswegen kann sie auch in den Fällen als

konstant angesehen werden. Der Wert von K_W ist aber wie jede Gleichgewichtskonstante noch von der Temperatur abhängig.

Die Konstante

$$K_W = c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{OH}^-)$$

wird als das stöchiometrische Ionenprodukt des Wassers bezeichnet. Sie hängt von der Temperatur und bei einer Lösung von Art und Konzentration des Elektrolytgehalts ab.

Die Einheit von K_W ist $\text{mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$. Der beschriebene Sachverhalt bedeutet, dass auch in einer Salzsäurelösung die Konzentration $c(\text{OH}^-)$ zwar sehr klein sein kann, sie aber nie Null wird. Und dass man weiterhin bei Kenntnis von $c(\text{H}_3\text{O}^+)$ und K_W den Betrag von $c(\text{OH}^-)$ berechnen kann. Genauso kann man umgekehrt z.B. in einer Natronlauge gegebener Konzentration über das Ionenprodukt des Wassers den noch verbliebenen Wert von $c(\text{H}_3\text{O}^+)$ berechnen. Die Temperaturabhängigkeit von K_W ist im Folgenden für einige Temperaturen angegeben.

$$10 \text{ }^\circ\text{C} \quad \Leftrightarrow \quad K_W = 0,292 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$$

$$20 \text{ }^\circ\text{C} \quad \Leftrightarrow \quad K_W = 0,681 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$$

$$30 \text{ }^\circ\text{C} \quad \Leftrightarrow \quad K_W = 1,469 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$$

$$40 \text{ }^\circ\text{C} \quad \Leftrightarrow \quad K_W = 2,919 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$$

Daraus lässt sich ersehen, dass K_W mit ansteigender Temperatur größer wird, weil das Ausmaß der Autoprotolyse des Wassers mit ansteigender Temperatur ebenfalls zunimmt. Bei $24 \text{ }^\circ\text{C}$ beträgt das Ionenprodukt des Wassers $K_W = 10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$. Damit ergibt sich bei dieser Temperatur für reines Wasser und verdünnte Lösungen, die aber keine Protolyte enthalten dürfen:

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = c(\text{OH}^-) = \sqrt{10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}} = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

Verwendet man statt der Konzentrationen die Aktivitäten (s. Kap. 6.2), so gelangt man zum *thermodynamischen* Ionenprodukt des Wassers.

$$K_{\text{W}}^{\text{a}} = a(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot a(\text{OH}^-)$$

mit:

$$a(\text{H}_3\text{O}^+) = f(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+) \quad \text{und} \quad a(\text{OH}^-) = f(\text{OH}^-) \cdot c(\text{OH}^-)$$

Das thermodynamische Ionenprodukt K_{W}^{a} ist von Art und Konzentration eines gelösten Elektrolyten unabhängig und somit nur noch eine Funktion der Temperatur. Mit den obigen Beziehungen gilt:

$$K_{\text{W}}^{\text{a}} = f(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot f(\text{OH}^-) \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{OH}^-)$$

Nach Gl. (6.12) folgt daher für den Zusammenhang zwischen dem thermodynamischen und dem stöchiometrischen Ionenprodukt:

$$K_{\text{W}}^{\text{a}} = f(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot f(\text{OH}^-) \cdot K_{\text{W}}$$

Mit zunehmender Verdünnung einer Lösung wird die gegenseitige Beeinflussung der Ionen immer geringer, so dass dabei gleichzeitig f gegen 1 geht. Beim Erreichen des Grenzfalls mit $f = 1$ und damit $a = c$ wird $K_{\text{W}}^{\text{a}} = K_{\text{W}}$. Deshalb kann bei praktischen Berechnungen in verdünnten Lösungen in guter Näherung mit Konzentrationen statt mit Aktivitäten gerechnet werden.

Bei der Anwendung des Ionenprodukts des Wassers können sich bei den Konzentrationen zum Teil sehr kleine Zahlenwerte ergeben. Aus diesem Grund wurden zur Vereinfachung die folgenden Definitionen eingeführt:

$$p\text{H} = -\lg c(\text{H}_3\text{O}^+) \quad (6.13)$$

$$p\text{OH} = -\lg c(\text{OH}^-) \quad (6.14)$$

$$pK_{\text{W}} = -\lg K_{\text{W}} \quad (6.15)$$

Die Werte für $p\text{H}$, $p\text{OH}$ und pK_{W} sind demnach dimensionslos, weil in die Definitionsgleichungen nur Zahlenwerte ohne Einheit eingegeben werden können. Durch Logarithmieren des Ionenprodukts des Wassers folgt:

$$\lg K_{\text{W}} = \lg c(\text{H}_3\text{O}^+) + \lg c(\text{OH}^-) \quad \Leftrightarrow \quad -pK_{\text{W}} = -p\text{H} - p\text{OH}$$

Und damit:

$$p\text{H} + p\text{OH} = pK_{\text{W}} \quad (6.16)$$

Dies ist das stöchiometrische Ionenprodukt des Wassers in seiner logarithmischen Form. Dadurch kann der *Säuregrad* einer wässrigen Lösung jetzt auf einfache Weise charakterisiert werden. Im Allgemeinen wird zur Kennzeichnung sowohl einer sauren als auch einer basischen Lösung nur der *pH*-Wert angegeben. Dabei lassen sich drei Bereiche unterscheiden.

| | Die Lösung ist |
|---|----------------|
| $c(\text{H}_3\text{O}^+) > c(\text{OH}^-) \quad \Leftrightarrow \quad \text{pH} < \text{pOH}$ | sauer |
| $c(\text{H}_3\text{O}^+) = c(\text{OH}^-) \quad \Leftrightarrow \quad \text{pH} = \text{pOH}$ | neutral |
| $c(\text{H}_3\text{O}^+) < c(\text{OH}^-) \quad \Leftrightarrow \quad \text{pH} > \text{pOH}$ | basisch |

In wässrigen Lösungen reicht die normale *pH*-Skala von 0 bis 14. Dabei bedeutet wegen der Definitionen in den Gln. (6.13) und (6.14) ein niedriger *pH*-Wert, dass eine Lösung sauer ist, $c(\text{H}_3\text{O}^+)$ demzufolge relativ groß und gleichzeitig $c(\text{OH}^-)$ relativ klein ist. Steigt der *pH*-Wert an, so wird eine Lösung zunehmend basisch. Die Konzentration $c(\text{OH}^-)$ wird damit größer, während die Konzentration $c(\text{H}_3\text{O}^+)$ immer kleiner wird.

Für eine neutrale Lösung gilt nach Gl. (6.16) mit $\text{pH} = \text{pOH}$:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{W}} \quad (6.17)$$

Aus dieser Gleichung ergibt sich, dass eine neutrale Lösung nicht automatisch einen *pH*-Wert von genau 7 hat, sondern nur in dem Fall, in dem gleichzeitig $\text{p}K_{\text{W}} = 14$ ist, also nur bei 24 °C. Bei einer Wassertemperatur von z.B. 10 °C gilt für $K_{\text{W}} = 0,292 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$, wodurch dann der Neutralwert des *pH* bei 7,27 liegt. Hingegen hat aber eine neutrale Lösung von 40 °C einen *pH*-Wert von 6,77.

Die exakte Definition des *pH*-Wertes bezieht sich auf die Aktivität der Oxoniumionen, sie lautet:

$$\text{pH} = -\lg a(\text{H}_3\text{O}^+)$$

Weil aber in verdünnten Lösungen der Aktivitätskoeffizient $f(\text{H}_3\text{O}^+)$ mit zunehmender Verdünnung gegen 1 geht, kann in den Fällen näherungsweise die Defi-

tion in Gl. (6.13) verwendet werden, in welcher der pH -Wert eine Funktion der Konzentration ist. Dies hat dann aber zur Folge, dass in stark sauren oder stark basischen Lösungen die experimentell ermittelten pH -Werte von denen über die Konzentrationen berechneten abweichen.

Beispiel 6.4

Eine wässrige Lösung hat einen pH -Wert von 2,7. Wie groß ist darin die Konzentration $c(\text{H}_3\text{O}^+)$?

Gesucht: $c(\text{H}_3\text{O}^+)$

Gegeben: pH -Wert

Lösung:

Nach Gl. (6.13) gilt:

$$\lg c(\text{H}_3\text{O}^+) = -pH \quad \Leftrightarrow \quad c(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-pH}$$

Damit folgt:

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-2,7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} = 10^{0,3} \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

Ergebnis:

Die Konzentration $c(\text{H}_3\text{O}^+)$ beträgt $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

Beispiel 6.5

In einer wässrigen Lösung wird ein pH -Wert von 9,26 gemessen. Berechnen Sie die Konzentration der Hydroxidionen, wenn $K_W = 2,51 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$ ist.

Gesucht: $c(\text{OH}^-)$

Gegeben: pH -Wert, K_W

Lösung:

Zunächst gilt:

$$K_W = 2,51 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2} = 10^{0,40} \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2} = 10^{-13,60} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$$

Mit Gl. (6.15) folgt:

$$pK_W = 13,60$$

Nach Gl. (6.16) gilt:

$$pOH = pK_W - pH = 13,60 - 9,26 = 4,34$$

Und mit Gl. (6.14):

$$\lg c(\text{OH}^-) = -pOH \quad \Leftrightarrow \quad c(\text{OH}^-) = 10^{-pOH}$$

Damit ergibt sich:

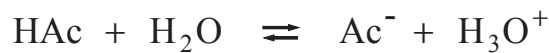
$$c(\text{OH}^-) = 10^{-4,34} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} = 10^{0,66} \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} = 4,57 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

Ergebnis:

Die Konzentration $c(\text{OH}^-)$ der Hydroxidionen beträgt $4,57 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

6.3.3 Säure- und Basestärke

Die Protolyse einer wässrigen Lösung von Essigsäure verläuft nach folgender Reaktionsgleichung:



Beträgt dabei die Ausgangskonzentration z.B. $c_0(\text{HAc}) = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, so liegen aber im eingestellten Gleichgewicht nur ungefähr 0,4 % davon in Form von Oxonium- bzw. Acetationen vor. Der weitaus überwiegende Teil der Essigsäuremoleküle bleibt unverändert, da das Gleichgewicht der Protolysereaktion auf der linken Seite der Reaktionsgleichung liegt. Deshalb wird die Essigsäure als schwache Säure bezeichnet. Die verschiedenen Säuren, die es gibt, haben alle eine unterschiedliche Tendenz, in der Säure-Base-Reaktion mit Wasser Protonen abzugeben. Das Ausmaß der Protolyse ist also unterschiedlich und damit die Säurestärke.

Ein relatives Maß für die Säurestärke erhält man, indem die Tendenz der verschiedenen Säuren untereinander verglichen wird, an eine bestimmte Base Protonen abzugeben. Diese Vergleichsbasis ist das Wasser, denn das Wasser ist ein Ampholyt und kann sowohl als Säure wie auch als Base reagieren. Anders ausgedrückt: Die verschiedenen Säuren protolysieren in wässriger Lösung unterschiedlich stark. Maßzahlen für die Säurestärken sind die Gleichgewichtskonstanten. Für die Protolyse einer Säure S mit Wasser lässt sich eine allgemeine Reaktionsgleichung formulieren, in der die korrespondierende Base B und das Oxoniumion gebildet werden.



Nach dem Massenwirkungsgesetz (s. Kap. 6.1) gilt dann für die Gleichgewichtskonstante K_c dieser Reaktion:

$$K_c = \frac{c(\text{B}) \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{S}) \cdot c(\text{H}_2\text{O})}$$

Da in verdünnten Lösungen die Konzentration $c(\text{H}_2\text{O})$ wieder als konstant angesehen werden kann (s. Kap. 6.3.2), erhält man dadurch die neue Konstante K_S .

$$c(\text{H}_2\text{O}) \cdot K_c = K_S = \frac{c(\text{B}) \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{S})} \quad (6.18)$$

Die Konstante K_S wird als *Säurekonstante* bezeichnet, ihre Einheit ergibt sich durch Kürzen der einzelnen Konzentrationseinheiten in der Gleichung zu $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Die Säurekonstante K_S ist wie die Gleichgewichtskonstante K_c von der Temperatur abhängig.

Die Säurekonstante K_S der Säure S ist ein Maß für die Stärke dieser Säure gegenüber der Base Wasser, und dadurch bei verschiedenen Säuren ebenso ein Maß für die relative Stärke der Säuren untereinander.

Für die Protolyse der Essigsäure folgt mit Gl. (6.18) z.B.:

$$K_S = \frac{c(\text{Ac}^-) \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{HAc})}$$

Bei der Anwendung der Gleichung für die Stärke einer Säure muss stets berücksichtigt werden, dass es sich bei den angegebenen Konzentrationen um die Konzentrationen im eingestellten Gleichgewicht handelt. Entsprechend der Definition des *pH*-Wertes wird bei einer Säure auf die gleiche Weise ihr *Säureexponent* pK_S definiert.

$$pK_S = -\lg K_S \quad (6.19)$$

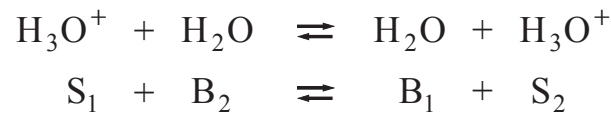
Je größer der Wert einer Säurekonstanten K_S ist, desto stärker ist die jeweilige Säure, umso kleiner ist aber zugleich nach Gl. (6.19) ihr Säureexponent pK_S . Hinsichtlich der Stärke einer Säure gilt die Einteilung:

$$pK_S < 0 \quad \Leftrightarrow \quad \text{starke Säure}$$

$$0 < pK_S < 4,5 \quad \Leftrightarrow \quad \text{mittelstarke Säure}$$

$$pK_S > 4,5 \quad \Leftrightarrow \quad \text{schwache Säure}$$

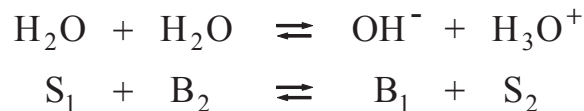
Die pK_S -Werte einiger Säuren sind in Tabelle 6.4 aufgeführt. Das dort tabellierte Oxoniumion reagiert nach folgender Gleichung als Säure:



Insgesamt bleibt dabei die Größe $c(\text{H}_3\text{O}^+)$ konstant, da sich ihr Wert trotz der Reaktion nicht ändert. Als Säurekonstante ergibt sich:

$$K_S = \frac{c(\text{H}_2\text{O}) \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{H}_3\text{O}^+)} = c(\text{H}_2\text{O})$$

Bei $c(\text{H}_2\text{O})$ handelt es sich um die Gleichgewichtskonzentration des Wassers. Da aber der Ionenanteil des Wassers gegenüber dem neutralen Wasser vernachlässigt werden kann, lässt sich die Konzentration des reinen Wassers leicht über seine Dichte und seine molare Masse berechnen. Wasser kann auch als Säure reagieren, die entsprechende Gleichung lautet:



Dafür folgt die Säurekonstante:

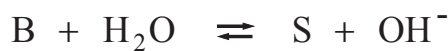
$$K_S = \frac{c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{H}_2\text{O})} = \frac{K_W}{c(\text{H}_2\text{O})}$$

Auch hier ist $c(\text{H}_2\text{O})$ die Konzentration des Wassers im Gleichgewicht.

Tabelle 6.4 Säure- und Baseexponenten einiger Säure-Base-Paare bei 25 °C

| Säure | pK_S | korrespondierende Base | pK_B |
|-------------------------|--------|------------------------|--------|
| HCl | < 0 | Cl^- | > 14 |
| H_2SO_4 | < 0 | HSO_4^- | > 14 |
| H_3O^+ | < 0 | H_2O | > 14 |
| HSO_4^- | 1,92 | SO_4^{2-} | 12,08 |
| HAc | 4,75 | Ac^- | 9,25 |
| NH_4^+ | 9,25 | NH_3 | 4,75 |
| HPO_4^{2-} | 12,32 | PO_4^{3-} | 1,68 |
| H_2O | > 14 | OH^- | < 0 |

Bei der Protolyse einer Base B mit Wasser entstehen nach der folgenden Reaktionsgleichung die korrespondierende Säure S und das Hydroxidion.



Die *Basekonstante* K_B für diese Reaktion lautet dann:

$$K_B = \frac{c(\text{S}) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{B})} \quad (6.20)$$

Die Basekonstante K_B der Base B ist ein Maß für die Stärke dieser Base gegenüber der Säure Wasser, und dadurch bei verschiedenen Basen ebenso ein Maß für die relative Stärke der Basen untereinander.

Der Ampholyt Wasser fungiert jetzt hierbei als eine Vergleichssäure. Die Einheit der Basekonstanten K_B ergibt sich durch Kürzen der einzelnen Konzentrationen in der obigen Gleichung zu $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$, und die Basekon-

stante ist wie die Säurekonstante noch von der Temperatur abhängig. Ein Beispiel ist die Protolysereaktion von Ammoniak in wässriger Lösung.



Dafür lautet die Basekonstante:

$$K_{\text{B}} = \frac{c(\text{NH}_4^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{NH}_3)}$$

Analog zum Säureexponenten wird der Baseexponent pK_{B} definiert.

$$pK_{\text{B}} = -\lg K_{\text{B}} \quad (6.21)$$

Je größer eine Basekonstante K_{B} ist, desto stärker ist auch die jeweilige Base, umso kleiner ist aber nach Gl. (6.21) ihr Baseexponent pK_{B} . Für die Stärke einer Base gilt entsprechend der Säurestärke:

| | | |
|---------------------------|-------------------|-------------------|
| $pK_{\text{B}} < 0$ | \Leftrightarrow | starke Base |
| $0 < pK_{\text{B}} < 4,5$ | \Leftrightarrow | mittelstarke Base |
| $pK_{\text{B}} > 4,5$ | \Leftrightarrow | schwache Base |

Die pK_{B} -Werte einiger Basen sind ebenfalls in Tabelle 6.4 aufgeführt. Dabei stimmen pK_{S} von HAc und pK_{B} von NH_3 rein zufällig überein. Säuren, bei denen $pK_{\text{S}} < 0$ ist, wie z.B. HCl, HNO_3 oder H_2SO_4 (jedoch nicht HSO_4^-), sind zwar untereinander von verschiedener Stärke, aber in wässriger Lösung protolysieren sie so vollständig, dass sie alle als starke Säuren bezeichnet werden. Umgekehrt müssen dann die Anionen dieser starken Säuren, im Beispiel also Cl^- , NO_3^- oder HSO_4^- , so schwache Basen sein ($pK_{\text{B}} > 14$), dass sie in wässriger Lösung praktisch keine Protolyte sind und somit nicht als Base reagieren. Genauso protolysieren Basen, bei denen $pK_{\text{B}} < 0$ ist, wie z.B. OH^- oder O_2^{2-} , in wässriger Lösung so vollständig, dass sie als starke Basen bezeichnet werden. Beispielsweise müssen bei Natronlauge, einer Lösung des Salzes NaOH in Wasser, die ja stark basisch reagiert, zwei Vorgänge betrachtet werden.



Daran schließt sich die Protolyse der gebildeten Hydroxidionen an.



Dabei macht sich die Protonenübertragung nach außen nicht bemerkbar, da auf beiden Seiten der Reaktionsgleichung das Gleiche steht. Dies ist eine Konsequenz der Tatsache, dass hier das Lösemittel die korrespondierende Säure von OH^- ist.

Multipliziert man bei einem korrespondierenden Säure-Base-Paar die Säurekonstante nach Gl. (6.18) mit der Basekonstante nach Gl. (6.20), so erhält man den Ausdruck:

$$K_S \cdot K_B = \frac{c(\text{B}) \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{S}) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{S}) \cdot c(\text{B})}$$

Daraus folgt nach Kürzen:

$$K_S \cdot K_B = c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = K_W \quad (6.22)$$

Das Produkt der beiden Protolysekonstanten einer Säure S und ihrer korrespondierenden Base B ergibt also nach dieser Gleichung das Ionenprodukt des Wassers. Durch Logarithmierung von Gl. (6.22) gelangt man zu der Form:

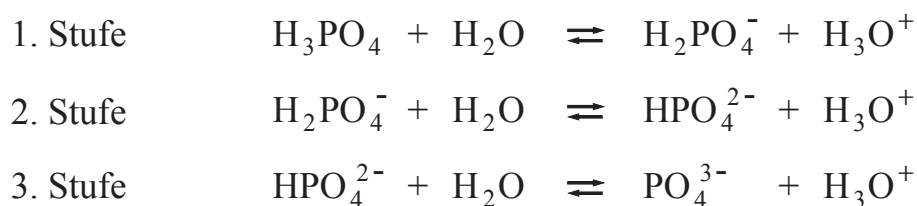
$$pK_S + pK_B = pK_W \quad (6.23)$$

Je stärker eine Säure ist, desto schwächer ist demnach ihre korrespondierende Base und umgekehrt. Sind in Gl. (6.23) zwei der drei Größen bekannt, lässt sich außerdem die dritte Größe mit diesen berechnen. Wenn z.B. das Säure-Base-Paar $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ gegeben ist, und der Säureexponent nach Tabelle 6.4 bei 25 °C den Wert 9,25 hat, dann gilt dabei für den Baseexponent der Base NH_3 :

$$pK_B = pK_W - pK_S = 14 - 9,25 = 4,75$$

Säuren und Basen, die bei der Protolyse pro Molekül nur ein Proton bzw. Hydroxidion abgeben können, werden als *einwertig* bezeichnet. Können sie aber pro Molekül mehr als ein Proton bzw. Hydroxidion abgeben, so sind es *mehrwertige* Säuren und Basen. Diese mehrwertigen Säuren und

Basen protolysieren stufenweise. Beispielsweise reagiert die Phosphorsäure bei der protolytischen Reaktion in wässriger Lösung als dreiwertige Säure, wobei sie ihre Protonen in drei Stufen abgibt.



Da sich auf jede dieser einzelnen Teilreaktionen das Massenwirkungsgesetz anwenden lässt, erhält man für die Phosphorsäure auch drei Säurekonstanten. Für eine Temperatur von 25 °C lauten sie:

$$K_{S,1} = \frac{c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{H}_3\text{PO}_4)} = 6,92 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$\Leftrightarrow pK_{S,1} = 2,16$$

$$K_{S,2} = \frac{c(\text{HPO}_4^{2-}) \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)} = 6,17 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$\Leftrightarrow pK_{S,2} = 7,21$$

$$K_{S,3} = \frac{c(\text{PO}_4^{3-}) \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{HPO}_4^{2-})} = 4,79 \cdot 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$\Leftrightarrow pK_{S,3} = 12,32$$

Während H_3PO_4 in wässriger Lösung nur als Säure und PO_4^{3-} nur als (dreiwertige) Base reagieren kann, sind alle anderen gebildeten Ionen Ampholyte. Die Säurekonstanten von mehrwertigen Säuren nehmen mit Fortschreiten der Protolysestufe ab, z.B. gilt für Phosphorsäure:

$$K_{S,1} > K_{S,2} > K_{S,3} \quad \text{bzw.} \quad pK_{S,1} < pK_{S,2} < pK_{S,3}$$

Da die negative Ladung des nach einer Protonenabgabe zurückbleibenden Ions zugenommen hat, wird die erneute Abgabe eines H^+ -Ions infolge der gewachsenen elektrostatischen Anziehung erschwert. Dadurch wird die

Säurekonstante kleiner. Entsprechendes gilt bei einer mehrwertigen Base für die Abnahme der Basekonstanten bei der mehrstufigen Protolyse.

Wirklich konstant sind bei gegebener Temperatur nur die thermodynamisch definierten Säure- und Basekonstanten. So erhält man z.B. bei der Protolyse einer allgemeinen Säure HY:



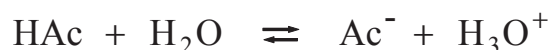
Mit den Gln. (6.5) und (6.18) gilt dann für den Zusammenhang von thermodynamischer und stöchiometrischer Säurekonstante:

$$K_S^a = \frac{f(\text{Y}^-) \cdot f(\text{H}_3\text{O}^+)}{f(\text{HY})} \cdot \frac{c(\text{Y}^-) \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{HY})} = \frac{f(\text{Y}^-) \cdot f(\text{H}_3\text{O}^+)}{f(\text{HY})} \cdot K_S$$

Für praktische Berechnungen in verdünnten Lösungen, in denen f gegen 1 geht, genügt aber die Genauigkeit der stöchiometrischen Säure- oder Basekonstanten.

6.3.4 Ostwaldsches Verdünnungsgesetz

Bei der Protolyse von Essigsäure in wässriger Lösung nach der Gleichung



ist gemäß Tabelle 6.4 bei 25 °C der Säureexponent $pK_S = 4,75$. Das bedeutet, dass dabei nur ein geringer Anteil der HAc reagiert, wobei dann die Produkte Ac^- und H_3O^+ gebildet werden. Nach der obigen Reaktionsgleichung ergibt sich also (s. dazu auch Beispiel 6.1):

$$c_R(\text{HAc}) = c_P(\text{Ac}^-) = c_P(\text{H}_3\text{O}^+)$$

Da keine weiteren Säuren oder auch Elektrolyte wie etwa NaAc zugegen sein sollen, die das Gleichgewicht der Essigsäure beeinflussen würden, sind die durch die Reaktion gebildeten Ionen identisch mit den Ionen im Gleichgewicht. Für die umgesetzten Konzentrationen gilt somit:

$$c_R(\text{HAc}) = c(\text{Ac}^-) = c(\text{H}_3\text{O}^+)$$

Hierbei ist: $c(\text{Ac}^-) = c_P(\text{Ac}^-)$ und $c(\text{H}_3\text{O}^+) = c_P(\text{H}_3\text{O}^+)$

Das Verhältnis des Anteils c_R (HAc), der reagiert hat, zu der Ausgangskonzentration c_0 (HAc) beschreibt den Grad der Umsetzung und wird als *Protolysegrad* α der Reaktion bezeichnet.

$$\alpha = \frac{c_R(\text{HAc})}{c_0(\text{HAc})}$$

Generell kann ein Protolysegrad experimentell durch Leitfähigkeitsmessungen ermittelt werden. Mit den bisher angestellten Betrachtungen und unter Verwendung dieses Protolysegrades lassen sich jetzt in der Säurekonstanten der Essigsäure die Gleichgewichtskonzentrationen ersetzen. Dafür wird zunächst die betreffende Säurekonstante K_S aufgestellt.

$$K_S = \frac{c(\text{Ac}^-) \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{HAc})}$$

Im Zähler des Bruches heißt es dann:

$$c(\text{Ac}^-) = c_R(\text{HAc}) = \alpha \cdot c_0(\text{HAc})$$

und

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = c_R(\text{HAc}) = \alpha \cdot c_0(\text{HAc})$$

Die Konzentration der Essigsäure im Gleichgewicht ergibt sich, indem man von ihrer Ausgangskonzentration den Anteil, der reagiert hat, abzieht. Für den Nenner gilt somit:

$$c(\text{HAc}) = c_0(\text{HAc}) - c_R(\text{HAc}) = c_0(\text{HAc}) - \alpha \cdot c_0(\text{HAc})$$

Damit lautet die Säurekonstante:

$$K_S = \frac{\alpha^2 \cdot c_0^2(\text{HAc})}{c_0(\text{HAc}) - \alpha \cdot c_0(\text{HAc})} = \frac{\alpha^2 \cdot c_0^2(\text{HAc})}{c_0(\text{HAc}) \cdot (1 - \alpha)}$$

$$\Rightarrow K_S = \frac{\alpha^2 \cdot c_0(\text{HAc})}{1 - \alpha}$$

Diese Form der Säurekonstanten, hier am Beispiel der Essigsäure, ist das *Ostwaldsche Verdünnungsgesetz*, das für schwache einwertige Säuren gilt. Allgemein lautet es für eine Säure S:

$$K_S = \frac{\alpha^2 \cdot c_0(\text{S})}{1 - \alpha} \quad (6.24)$$

Im Folgenden ist als Lösung der quadratischen Gleichung in (6.24) der Protolysegrad α bei 25 °C für abnehmende Konzentrationen der Essigsäure berechnet worden. Ein Protolysegrad wird auch in Prozenten angegeben.

$$c_0(\text{HAc}) = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \quad \Leftrightarrow \quad \alpha = 0,0042$$

$$c_0(\text{HAc}) = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \quad \Leftrightarrow \quad \alpha = 0,0133$$

$$c_0(\text{HAc}) = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \quad \Leftrightarrow \quad \alpha = 0,0413$$

$$c_0(\text{HAc}) = 0,001 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \quad \Leftrightarrow \quad \alpha = 0,1248$$

Wie man sieht, wird α umso größer, je kleiner die Ausgangskonzentration der Säure wird. Das Ausmaß der Protolyse hängt also bei schwachen Säuren außer von K_S auch noch von deren Ausgangskonzentration c_0 ab.

In gleicher Weise lässt sich das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz für eine schwache Base B herleiten, man erhält dann folgende Gleichung:

$$K_B = \frac{\alpha^2 \cdot c_0(\text{B})}{1 - \alpha} \quad (6.25)$$

Da bei schwachen Säuren und Basen K_S bzw. K_B sehr klein sind, ist in den meisten Fällen

$$c_0(\text{S}) \gg K_S \quad \text{bzw.} \quad c_0(\text{B}) \gg K_B$$

und der Protolysegrad ebenfalls gering. Bei diesen Voraussetzungen kann in den Gln. (6.24) und (6.25) jeweils im Nenner α vernachlässigt werden, so dass die beiden Gleichungen dann lauten:

$$K_S = \alpha^2 \cdot c_0(\text{S}) \quad \text{und} \quad K_B = \alpha^2 \cdot c_0(\text{B}) \quad (6.26)$$

Für α ergibt sich so:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_S}{c_0(\text{S})}} \quad \text{und} \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_B}{c_0(\text{B})}} \quad (6.27)$$

Dabei darf aber c_0 nicht zu klein werden, weil dann die obigen Voraussetzungen für die Näherung nicht mehr gelten, und α im Nenner der beiden Gln. (6.24) und (6.25) nicht mehr vernachlässigt werden kann. In diesem Fall müssen die quadratischen Gleichungen exakt gelöst werden.

Beispiel 6.6

In 200 ml enthält eine wässrige Lösung 11,8 mg Natriumcyanid. Wie groß ist die Basekonstante des Anions CN^- , wenn der Protolysegrad $\alpha = 0,1346$ beträgt?

Gesucht: K_B

Gegeben: V_L , $m(\text{NaCN})$, α

Lösung:

Da NaCN vollständig dissoziiert ist, gilt die Beziehung:

$$c_0(\text{CN}^-) = c_0(\text{NaCN})$$

Das so entstandene CN^- ist ein Protolyt und reagiert mit dem Wasser.



Nach den Gln. (5.3) und (3.2) ergibt sich für $c_0(\text{NaCN})$:

$$\begin{aligned} c_0(\text{NaCN}) &= \frac{n_0(\text{NaCN})}{V_L} = \frac{m_0(\text{NaCN})}{M(\text{NaCN}) \cdot V_L} \\ &= \frac{0,0118 \text{ g}}{49,0072 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 0,200 \text{ l}} = 0,0012 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \end{aligned}$$

Und damit:

$$c_0(\text{CN}^-) = 0,0012 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

Für die Basekonstante folgt dann nach Gl. (6.25):

$$K_B = \frac{\alpha^2 \cdot c_0(\text{CN}^-)}{1 - \alpha} = \frac{0,1346^2 \cdot 0,0012 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}}{1 - 0,1346} = 10^{-4,60} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

Ergebnis:

Die Basekonstante des Anions CN^- beträgt $K_B = 10^{-4,60} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

Mit der Näherung in Gl. (6.26) berechnet sich die Basekonstante zu:

$$K_B = 0,1346^2 \cdot 0,0012 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} = 10^{-4,66} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

6.3.5 Berechnung von pH - Werten

Der pH -Wert einer wässrigen Lösung ist exakt über die Größe der Affinität $a(\text{H}_3\text{O}^+)$ definiert. Für praktische Zwecke und nicht zu hohe Konzentrationen der Oxoniumionen kann aber ein pH -Wert näherungsweise nach Gl. (6.13) berechnet werden (s. Kap. 6.3.2), sie lautet:

$$pH = -\lg c(\text{H}_3\text{O}^+)$$

Zunächst muss dabei die Frage gestellt werden, wer in einem wässrigen System Oxoniumionen zum pH -Wert der gesamten Lösung beisteuert. Zum einen ist es der gelöste Protolyt (Säure oder Base) durch seine Reaktion mit dem Wasser. Zum anderen entstehen durch die Autoprotolyse des Wassers ebenfalls Oxoniumionen. Dieser Anteil ist allerdings sehr gering, so dass er im Folgenden bei den Berechnungen eines pH -Wertes zunächst vernachlässigt wird. Sind aber die Säure- bzw. Basekonstante des Protolyten oder seine Konzentration sehr klein, so muss bei der pH -Berechnung auch die Autoprotolyse des Wassers berücksichtigt werden. Denn dann liegt die durch den Protolyten erzeugte Konzentration an Oxoniumionen in der Größenordnung der durch die Autoprotolyse des Wassers gebildeten Konzentration der Oxoniumionen. Darauf wird in Punkt f) eingegangen.

Im Folgenden werden bei den Berechnungen der pH -Werte je nach den vorliegenden Konzentrationsverhältnissen gewisse Näherungen angenommen, so dass dadurch ein pH -Wert einfach ermittelt werden kann. Die damit erzielte Genauigkeit ist in den meisten praktischen Fällen ausreichend.

a) Starke Säuren und Basen

Die allgemeinen Reaktionsgleichungen für die Protolyse der wässrigen Lösung einer S bzw. einer Base B lauten:



Danach gilt für die umgesetzten Konzentrationen:

$$c_R(\text{S}) = c_P(\text{B}) = c_P(\text{H}_3\text{O}^+)$$

bzw.
$$c_R(\text{B}) = c_P(\text{S}) = c_P(\text{OH}^-)$$

Bei starken Säuren und Basen kann man jetzt davon ausgehen, dass deren Protolyse vollständig verläuft, weswegen hierbei der reagierende Anteil identisch mit der jeweiligen Ausgangskonzentration c_0 ist.

$$c_R(\text{S}) = c_0(\text{S}) \quad \text{bzw.} \quad c_R(\text{B}) = c_0(\text{B})$$

Da keine weiteren Säuren oder Basen gelöst sind, ist die infolge der Reaktion sich einstellende Konzentration $c_P(\text{H}_3\text{O}^+)$ identisch mit der Konzentration $c(\text{H}_3\text{O}^+)$ der Lösung. Das Gleiche gilt für die beiden Konzentrationen $c_P(\text{OH}^-)$ und $c(\text{OH}^-)$. Damit folgt:

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = c_0(\text{S}) \quad \Leftrightarrow \quad \text{pH} = -\lg c_0(\text{S}) \quad (6.28)$$

bzw.
$$c(\text{OH}^-) = c_0(\text{B}) \quad \Leftrightarrow \quad \text{pOH} = -\lg c_0(\text{B}) \quad (6.29)$$

Mit diesem pOH -Wert gilt dabei nach Gl. (6.16):

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{W}} + \lg c_0(\text{B})$$

Beispiel 6.7

Welchen pH -Wert haben 500 ml einer wässrigen Lösung von 0,005 mol HCl?

Gesucht: pH -Wert

Gegeben: V_{L} , $n_0(\text{HCl})$

Lösung:

Nach Gl. (5.3) gilt:

$$c_0(\text{HCl}) = \frac{0,005 \text{ mol}}{0,500 \text{ l}} = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

Der pH -Wert wird dann nach Gl. (6.28) berechnet.

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = c_0(\text{HCl}) = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \quad \Leftrightarrow \quad \text{pH} = -\lg 0,01 = 2$$

Ergebnis:

Der pH -Wert der Salzsäurelösung beträgt 2.

Wird in Beispiel 6.7 die Ausgangskonzentration der Salzsäurelösung auf den Wert $c_0(\text{HCl}) = 0,001 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ erniedrigt, dann hat diese Lösung einen $p\text{H}$ -Wert von 3. Sinkt c_0 um eine Zehnerpotenz, so steigt demzufolge der $p\text{H}$ -Wert um eine Einheit. Dies gilt aber nur bei starken Säuren. Bei starken Basen hingegen sinkt der $p\text{H}$ -Wert mit den Gln. (6.16) und (6.29) um eine Einheit, wenn c_0 um eine Zehnerpotenz sinkt.

Enthält eine Lösung eine Mischung von mehreren verschiedenen Säuren oder Basen, dann ergeben sich insgesamt $c(\text{H}_3\text{O}^+)$ bzw. $c(\text{OH}^-)$ als Summe der Ausgangskonzentrationen aller Protolyte. Bei mehrwertigen Säuren und Basen gelten die Gln. (6.28) und (6.29) entsprechend. Demnach ist z.B. bei zweiwertigen starken Säuren und Basen:

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = 2 \cdot c_0(\text{S}) \quad \Leftrightarrow \quad p\text{H} = -\lg 2 \cdot c_0(\text{S}) \quad (6.30)$$

$$\text{bzw.} \quad c(\text{OH}^-) = 2 \cdot c_0(\text{B}) \quad \Leftrightarrow \quad p\text{OH} = -\lg 2 \cdot c_0(\text{B}) \quad (6.31)$$

Mit diesem $p\text{OH}$ -Wert gilt dabei wieder:

$$p\text{H} = pK_{\text{W}} + \lg 2 \cdot c_0(\text{B})$$

Beispiel 6.8

Berechnen Sie den $p\text{H}$ -Wert einer Barytlauge, in der Bariumhydroxid die Konzentration $c_0(\text{Ba}(\text{OH})_2) = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ hat. Es gilt: $K_{\text{W}} = 10^{-13,80} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$.

Gesucht: $p\text{H}$ -Wert

Gegeben: $c_0(\text{Ba}(\text{OH})_2)$, K_{W}

Lösung:

Barytlauge ist eine wässrige Lösung von Bariumhydroxid und reagiert als starke zweiwertige Base. Nach Gl. (6.31) folgt damit:

$$p\text{OH} = -\lg 2 \cdot c_0(\text{Ba}(\text{OH})_2) = -\lg 0,02$$

Für den $p\text{H}$ -Wert ergibt sich so:

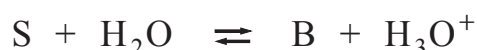
$$p\text{H} = pK_{\text{W}} + \lg 0,02 = 13,80 - 1,70 = 12,10$$

Ergebnis:

Der $p\text{H}$ -Wert der Barytlauge beträgt 12,10.

b) Mittelstarke Säuren und Basen

Bei der Protolyse von mittelstarken Säuren und Basen verläuft die Reaktion unvollständig. Das bedeutet, dass im Gleichgewicht neben den gebildeten Produkten auch noch Reaktanten, also unveränderte Ausgangsstoffe, vorliegen. Daher muss hier die Berechnung der pH -Werte über die Säurekonstante K_S oder die Basekonstante K_B erfolgen. Als Beispiel wird eine mittelstarke Säure S betrachtet, deren Protolyse wieder durch folgende Reaktionsgleichung beschrieben wird:



Danach gilt für die umgesetzten Konzentrationen:

$$c_R(S) = c_P(B) = c_P(H_3O^+)$$

Und K_S ist nach Gl. (6.18)

$$K_S = \frac{c(B) \cdot c(H_3O^+)}{c(S)}$$

Da hierbei nur die Reaktion dieses Protolyten betrachtet werden muss, weil darüber hinaus keine weiteren Säuren und Basen gelöst sein sollen, und die Autoprotolyse des Wassers nach wie vor vernachlässigt wird, ist dadurch die sich einstellende Konzentration $c_P(B)$ identisch mit der Konzentration $c(B)$ der Lösung. Aus den gleichen genannten Gründen kommt man bei den Betrachtungen zu dem Ergebnis, das dann auch die beiden Konzentrationen $c_P(H_3O^+)$ und $c(H_3O^+)$ identisch sein müssen. Deshalb gelten im eingestellten Gleichgewicht der Säure-Base-Reaktion die beiden Beziehungen:

$$c(B) = c_P(B) \quad \text{und} \quad c(H_3O^+) = c_P(H_3O^+)$$

Mit $c_P(B) = c_P(H_3O^+)$ (s. oben) folgt damit:

$$c(B) = c(H_3O^+)$$

Der Zähler der Säurekonstanten K_S lautet dann:

$$c(B) \cdot c(H_3O^+) = c^2(H_3O^+)$$

Im Nenner der Säurekonstanten K_S steht die Gleichgewichtskonzentration $c(S)$. Sie ist die Differenz aus der Ausgangskonzentration $c_0(S)$ und dem Anteil $c_R(S)$, der reagiert hat, und ergibt sich nach den obigen Betrachtungen zu:

$$c(S) = c_0(S) - c_R(S) = c_0(S) - c(\text{H}_3\text{O}^+)$$

Zähler und Nenner werden jetzt in K_S eingesetzt.

$$K_S = \frac{c^2(\text{H}_3\text{O}^+)}{c_0(S) - c(\text{H}_3\text{O}^+)} \quad (6.32)$$

Durch Umformung folgt daraus:

$$c^2(\text{H}_3\text{O}^+) + K_S \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+) - K_S \cdot c_0(S) = 0$$

Von den beiden mathematischen Lösungen dieser quadratischen Gleichung ist nur eine stöchiometrisch sinnvoll, deswegen gilt:

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = -\frac{K_S}{2} + \sqrt{\left(\frac{K_S}{2}\right)^2 + K_S \cdot c_0(S)} \quad (6.33)$$

Für eine mittelstarke Base folgt analog:

$$c(\text{OH}^-) = -\frac{K_B}{2} + \sqrt{\left(\frac{K_B}{2}\right)^2 + K_B \cdot c_0(\text{B})} \quad (6.34)$$

Beispiel 6.9

Welchen pH -Wert hat eine wässrige Lösung von Methansäure (Ameisensäure), in der die Ausgangskonzentration $c_0(\text{HCOOH}) = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ist? Der Säureexponent der Methansäure beträgt $pK_S = 3,75$.

Gesucht: pH -Wert

Gegeben: $c_0(\text{HCOOH})$, pK_S

Lösung:

Da die Methansäure eine mittelstarke Säure ist, muss $c(\text{H}_3\text{O}^+)$ nach Gl. (6.33) berechnet werden.

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = -\frac{10^{-3,75}}{2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} + \sqrt{\left(\frac{10^{-3,75}}{2}\right)^2 + 10^{-3,75} \cdot 0,01} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$= 0,0012 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} = 10^{-2,92} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \quad \Leftrightarrow \quad \text{pH} = 2,92$$

Ergebnis:

Die Lösung der Methansäure hat einen pH -Wert von 2,92.

Bei mehrwertigen Säuren und Basen ist der Protolyt meistens nur in der 1. Stufe der Protolyse mittelstark, in der 2. oder eventuell 3. Stufe handelt es sich dabei um einen schwachen oder sogar sehr schwachen Protolyten. Das bedeutet, dass die 2. und noch viel mehr die 3. Protolysekonstante im Verhältnis zur 1. Protolysekonstante sehr gering sind. Deshalb muss bei einer pH -Berechnung näherungsweise auch nur die 1. Stufe berücksichtigt werden. Die Berechnung erfolgt dann so, als ob es sich um einen einwertigen Protolyten handeln würde. Ein Beispiel dafür ist die Phosphorsäure.

Beispiel 6.10

Berechnen Sie den pH -Wert einer wässrigen Lösung von Phosphorsäure, wenn die Konzentration $c_0(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ist. Die drei Säureexponenten der Phosphorsäure sind: $\text{p}K_{\text{S},1} = 2,16$, $\text{p}K_{\text{S},2} = 7,21$, $\text{p}K_{\text{S},3} = 12,32$.

Gesucht: pH -Wert

Gegeben: $c_0(\text{H}_3\text{PO}_4)$, $\text{p}K_{\text{S},1}$, $\text{p}K_{\text{S},2}$, $\text{p}K_{\text{S},3}$

Lösung:

Die Säureexponenten $\text{p}K_{\text{S},2}$ und $\text{p}K_{\text{S},3}$ können bei der pH -Berechnung gegenüber $\text{p}K_{\text{S},1}$ vernachlässigt werden, weil bei der Phosphorsäure gemäß der Größe dieser Werte das Ausmaß der Protolyse in der 2. und 3. Stufe nur sehr gering ist. Weiterhin gilt für die dreistufige Protolyse der Phosphorsäure bei den Gleichgewichtskonzentrationen:

$$c(\text{H}_3\text{PO}_4) \gg c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) \gg c(\text{HPO}_4^{2-}) \gg c(\text{PO}_4^{3-})$$

Deswegen ist näherungsweise:

$$c(\text{H}_3\text{PO}_4) = c_0(\text{H}_3\text{PO}_4)$$

Für die Lösung der Phosphorsäure folgt so nach Gl. (6.33):

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = -\frac{10^{-2,16}}{2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} + \sqrt{\left(\frac{10^{-2,16}}{2}\right)^2 + 10^{-2,16} \cdot 0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}}$$

$$= 0,0055 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} = 10^{-2,26} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \quad \Leftrightarrow \quad \text{pH} = 2,26$$

Ergebnis:

Der pH -Wert der Phosphorsäurelösung beträgt 2,26.

Verglichen mit der Lösung einer starken einwertigen Säure, in der die Ausgangskonzentration ebenfalls $c_0(\text{S}) = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ und der pH -Wert damit 2 beträgt, ist also die Lösung der Phosphorsäure bei gleicher Ausgangskonzentration weniger sauer, da die Phosphorsäure eine mittelstarke Säure ist.

c) Schwache Säuren und Basen

Bei der Protolyse von schwachen Säuren und Basen liegt das Gleichgewicht der Säure-Base-Reaktionen stark auf der linken Seite der betreffenden Reaktionsgleichung. K_S bzw. K_B sind daher gering. Nimmt man als Beispiel eine Säure S an, so wird hierbei durch die Protolysereaktion



nur sehr wenig H_3O^+ gebildet. Dies bedeutet aber, dass im Nenner in der Gl. (6.32) die Konzentration $c(\text{H}_3\text{O}^+)$ vernachlässigt werden kann. Damit vereinfacht sich die Gleichung zu:

$$c^2(\text{H}_3\text{O}^+) = K_S \cdot c_0(\text{S}) \quad \Leftrightarrow \quad c(\text{H}_3\text{O}^+) = \sqrt{K_S \cdot c_0(\text{S})} \quad (6.35)$$

Durch Logarithmieren erhält man daraus:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \cdot (\text{p}K_S - \lg c_0(\text{S})) \quad (6.36)$$

Für eine schwache Base lässt sich analog ableiten:

$$c(\text{OH}^-) = \sqrt{K_B \cdot c_0(\text{B})} \quad (6.37)$$

$$\text{Und:} \quad p\text{OH} = \frac{1}{2} \cdot (pK_{\text{B}} - \lg c_0(\text{B})) \quad (6.38)$$

Mit Gl. (6.16) ist dann der $p\text{H}$ -Wert der basischen Lösung:

$$p\text{H} = pK_{\text{W}} - \frac{1}{2} \cdot (pK_{\text{B}} - \lg c_0(\text{B})) \quad (6.39)$$

Je größer K_{S} bzw. K_{B} und je kleiner $c_0(\text{S})$ bzw. $c_0(\text{B})$ werden, desto größer wird damit nach Gl. (6.27) der Protolysegrad α . Da dabei aber das Reaktionsprodukt $c(\text{H}_3\text{O}^+)$ ebenfalls zunimmt, wird durch die Vernachlässigung dieser Konzentration im Nenner von Gl. (6.32) der Fehler bei der näherungsweise Berechnung des $p\text{H}$ -Wertes immer größer. So beträgt in einer wässrigen Lösung von Essigsäure, für die $pK_{\text{S}} = 4,75$ gilt, bei einer Ausgangskonzentration $c_0(\text{HAc}) = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ der Fehler des nach der Gl. (6.36) erhaltenen Näherungswertes ca. $-0,10\%$ gegenüber dem Wert der $p\text{H}$ -Berechnung mit Gl. (6.33). Hingegen macht bei einer Ausgangskonzentration $c_0(\text{HAc}) = 0,001 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ der Fehler bereits $-0,74\%$ aus. Ob man bei praktischen Arbeiten einen Näherungswert akzeptieren kann, hängt dann von den jeweiligen Genauigkeitsansprüchen an einen ermittelten $p\text{H}$ -Wert ab.

Beispiel 6.11

Wie groß ist der $p\text{H}$ -Wert von einer wässrigen Lösung des Salzes Natriumacetat, in der $c_0(\text{NaAc}) = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ist? Der Säureexponent der Essigsäure hat den Wert $pK_{\text{S}} = 4,75$, und für das Ionenprodukt des Wassers beträgt $pK_{\text{W}} = 14,00$.

Gesucht: $p\text{H}$ -Wert

Gegeben: $c_0(\text{NaAc})$, pK_{S} , pK_{W}

Lösung:

Das Salz NaAc liegt vollständig dissoziiert vor, daher gilt:

$$c_0(\text{Ac}^-) = c_0(\text{NaAc})$$

Das dabei entstandene Anion Ac^- ist ein Protolyt und reagiert nach der folgenden Gleichung mit dem Wasser.



Der im weiteren Rechengang erforderliche Baseexponent von Ac^- wird jetzt mit Gl. (6.23) ermittelt.

$$pK_B = pK_W - pK_S = 14,00 - 4,75 = 9,25$$

Nach Gl. (6.39) folgt damit:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= pK_W - 0,5 \cdot (pK_B - \lg c_0(\text{Ac}^-)) \\ &= 14 - 0,5 \cdot (9,25 + 2) = 8,38 \end{aligned}$$

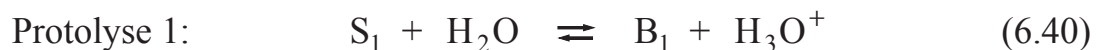
Ergebnis:

Der pH-Wert der Lösung von Natriumacetat beträgt 8,38.

Bei mehrwertigen schwachen Säuren und Basen unterscheiden sich zu- meist die Säure- bzw. Basekonstanten der einzelnen Protolysestufen um mehrere Zehnerpotenzen. In diesen Fällen kann eine Berechnung des pH-Wertes der Lösung wie schon bei den mittelstarken Säuren und Basen wiederum so erfolgen, als wenn dabei einwertige Protolyte vorliegen würden. (s. dazu auch das Beispiel 6.10). Gemische verschieden starker Säuren und Basen werden in den Übungsaufgaben zu Kap. 6 behandelt.

d) Verbindungen aus schwachen Säuren und Basen

Wird ein Salz wie z.B. NH_4Ac oder NH_4CN , dessen Ionen eine schwache Säure und eine schwache Base darstellen, in Wasser gelöst, so erfolgt zunächst die Dissoziation in seine Ionen. Daran schließt sich dann bei den Ionen eine Protolyse an, und zwar sowohl mit dem Wasser als auch direkt zwischen einem Kation und einem Anion. Insgesamt müssen deswegen bei der pH-Berechnung der Lösung drei Protolysegleichgewichte betrachtet werden. Im Folgenden werden das Kation und das Anion des Salzes entsprechend dem Reaktionsverhalten allgemein mit S und B bezeichnet.



Danach würde es z.B. für eine wässrige Lösung des Salzes Ammoniumacetat heißen:



Nach den Gln. (6.40) und (6.41) lauten die Säure- und Basekonstante:

$$K_{S,1} = \frac{c(\text{B}_1) \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{S}_1)} \quad \text{und} \quad K_{B,2} = \frac{c(\text{S}_2) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{B}_2)}$$

Durch Division von $K_{S,1}$ und $K_{B,2}$ ergibt sich:

$$\frac{K_{S,1}}{K_{B,2}} = \frac{c(\text{B}_1) \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{B}_2)}{c(\text{S}_1) \cdot c(\text{S}_2) \cdot c(\text{OH}^-)}$$

Und mit Gl. (6.12):

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = \sqrt{\frac{K_{S,1} \cdot K_W}{K_{B,2}} \cdot \frac{c(\text{S}_1) \cdot c(\text{S}_2)}{c(\text{B}_1) \cdot c(\text{B}_2)}} \quad (6.43)$$

Für den pH-Wert gilt dann:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \cdot (\text{p}K_W + \text{p}K_{S,1} - \text{p}K_{B,2}) + \frac{1}{2} \cdot \lg \frac{c(\text{S}_1) \cdot c(\text{S}_2)}{c(\text{B}_1) \cdot c(\text{B}_2)} \quad (6.44)$$

Unter Berücksichtigung der in der Lösung vorliegenden Konzentrationsverhältnisse lässt sich dieser Ausdruck durch Annahme bestimmter Näherungen vereinfachen. Denn unabhängig vom Ausmaß der Protolyse müssen nämlich die Gesamtkonzentrationen der beiden Protolytssysteme stets gleich sein, deswegen muss gelten:

$$c(\text{S}_1) + c(\text{B}_1) = c(\text{S}_2) + c(\text{B}_2) \quad (6.45)$$

Diese Beziehung folgt aus der Tatsache, dass hier die korrespondierenden Säure-Base-Paare aus einem Salz stammen.

Nach Gleichung (6.45) bedeutet das z.B. für das Salz NH_4Ac :

$$c(\text{NH}_4^+) + c(\text{NH}_3) = c(\text{HAc}) + c(\text{Ac}^-)$$

Vergleicht man die einzelnen Säure-Base-Stärken miteinander, dann liegen die Gleichgewichte in den Gln. (6.40) und (6.41), da es sich hierbei um schwache Protolyte handelt, stark auf der linken Seite der Reaktionsgleichung. Daher sind die in diesen beiden Protolysereaktionen gebildeten Konzentrationen $c(\text{B}_1)$ und $c(\text{S}_2)$ sehr gering. Im Gegensatz dazu verläuft die direkte Protolyse zwischen S_1 und B_2 nach Gl. (6.42) erheblich stärker, so dass demgegenüber deren Protolysereaktionen mit dem Wasser vernachlässigt werden können. Also werden $c(\text{B}_1)$ und $c(\text{S}_2)$ näherungsweise nur durch die direkte Reaktion gebildet, und in der betreffenden Gleichung gilt dann auf der Produktseite:

$$c(\text{B}_1) = c(\text{S}_2)$$

Aus der Beziehung für die Gesamtkonzentration ergibt sich damit:

$$c(\text{S}_1) = c(\text{B}_2)$$

Dadurch wird in Gl. (6.44) der Ausdruck unter dem Logarithmus 1, und die Gleichung lautet dann:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \cdot (\text{p}K_{\text{W}} + \text{p}K_{\text{S},1} - \text{p}K_{\text{B},2}) \quad (6.46)$$

Dabei ergeben sich die Indizes 1 und 2 aus der Ableitung dieser Gleichung. Der Säureexponent $\text{p}K_{\text{S},1}$ und der Baseexponent $\text{p}K_{\text{B},2}$ gehören somit zum jeweiligen Ion des gelösten Salzes. Der pH -Wert der Lösung ist also näherungsweise von der Konzentration des Salzes unabhängig. Wird aber die Konzentration der Salzlösung und damit auch der Protolyte geringer, so steigt dadurch zugleich der Protolysegrad α an, und der sich aus der gemachten Näherung ergebende Fehler nimmt ebenfalls zu. Genauso wird der Fehler umso größer, je mehr sich die Zahlenwerte von Säure- und Basekonstante unterscheiden, weil dann das Ausmaß der Protolyse in den Gln. (6.40) und (6.41) immer unterschiedlicher wird.

Beispiel 6.12

Gegeben ist eine wässrige Ammoniumcyanidlösung mit der Ausgangskonzentration $c_0(\text{NH}_4\text{CN}) = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Berechnen Sie den pH -Wert, wenn dabei für das Kation NH_4^+ ein $\text{p}K_{\text{S}}$ -Wert von 9,25 und für das Anion CN^- ein $\text{p}K_{\text{B}}$ -Wert von 4,60 gelten. Der $\text{p}K_{\text{W}}$ -Wert beträgt 14,00.

Gesucht: pH -Wert

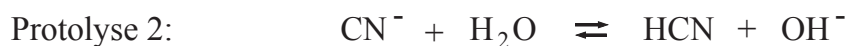
Gegeben: $c_0(\text{NH}_4\text{CN})$, $\text{p}K_{\text{S}}$, $\text{p}K_{\text{B}}$, $\text{p}K_{\text{W}}$

Lösung:

Das Salz NH_4CN dissoziiert vollständig nach folgender Gleichung:



Die durch Dissoziation gebildeten Ionen sind beide Protolyte und reagieren mit dem Lösemittel Wasser, außerdem läuft parallel dazu zwischen den Ionen eine direkte Protolyse ab.



Der pH -Wert dieser Lösung ergibt sich dann, unabhängig von der Konzentration, nach Gl. (6.46) zu:

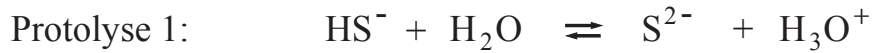
$$\text{pH} = 0,5 \cdot (14 + 9,25 - 4,60) = 9,33$$

Ergebnis:

Die Lösung von Ammoniumcyanid hat einen pH -Wert von 9,33.

e) Verbindungen eines Ampholyten

Salze wie NaHS , NaH_2PO_4 oder KHCO_3 enthalten Anionen, die Ampholyte darstellen (s. dazu Kap. 6.3.1). Wenn diese Salze in Wasser gelöst werden, können deren Anionen mit dem Wasser als Säure und zugleich als Base reagieren. Da Ampholyte sowohl schwache Säuren als auch schwache Basen sind, kann der pH -Wert der Lösung ebenfalls mit Gl. (6.46) berechnet werden. Im Unterschied zu Punkt d) sind hier aber S_1 und B_2 chemisch identisch. Im Fall von NaHS sind nach erfolgter Dissoziation in die Ionen Na^+ und HS^- die folgenden Protolysegleichgewichte von Einfluss.



Die Gleichung der Protolyse 1 beschreibt die Reaktion von HS^- als Säure, und bei der Protolyse 2 die Reaktion von HS^- als Base. Bei der dritten Protolysegleichung handelt es sich um die Autoprotolysereaktion des Ampholyten HS^- . Da hierbei eine Unterscheidung durch Indizes nicht mehr erforderlich ist, folgt unter Berücksichtigung der in Gl. (6.43) angenommenen Näherungen:

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = \sqrt{\frac{K_{\text{S}} \cdot K_{\text{W}}}{K_{\text{B}}}} \quad (6.47)$$

Ein Ampholyt leitet sich naturgemäß von einer mehrwertigen Säure ab. Bei einer zweiwertigen Säure mit den Säurekonstanten $K_{\text{S},1}$ und $K_{\text{S},2}$ gelten für die beiden Reaktionen eines Ampholyten mit dem Wasser die Beziehungen $K_{\text{S}} = K_{\text{S},2}$ und $K_{\text{B}} = K_{\text{W}} / K_{\text{S},1}$. Diese Umrechnung der Basekonstanten K_{B} über K_{W} ist möglich, weil dabei das betreffende korrespondierende Säure-Base-Paar betrachtet wird. Setzt man die damit erhaltenen Werte in Gl. (6.47) ein, so folgt:

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = \sqrt{K_{\text{S},1} \cdot K_{\text{S},2}} \quad \Leftrightarrow \quad \text{pH} = \frac{1}{2} \cdot (\text{p}K_{\text{S},1} + \text{p}K_{\text{S},2}) \quad (6.48)$$

Damit ist der pH -Wert näherungsweise von der Konzentration des Ampholyten unabhängig. Die gemachten Näherungen gelten aber nicht für den Ampholyten HSO_4^- , da H_2SO_4 in der ersten Stufe eine starke Säure ist. Also kann nicht auch nur näherungsweise $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = c(\text{SO}_4^{2-})$ gesetzt werden. Die pH -Berechnung einer Hydrogensulfat- oder Schwefelsäurelösung erfolgt in den Übungsaufgaben zu Kap. 6. Bei einer dreiwertigen Säure ist die Zuordnung der Säurekonstanten analog, s. auch Beispiel 6.14.

Beispiel 6.13

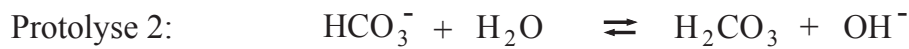
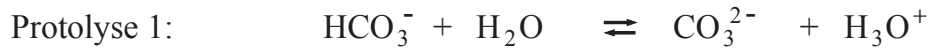
Welchen pH -Wert hat eine wässrige Lösung von NaHCO_3 mit der Ausgangskonzentration $c_0(\text{NaHCO}_3) = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$? Für die Kohlensäure gelten dabei die Säureexponenten $\text{p}K_{\text{S},1} = 6,52$ und $\text{p}K_{\text{S},2} = 10,40$.

Gesucht: pH -Wert*Gegeben:* $c_0(\text{NaHCO}_3)$, $pK_{S,1}$, $pK_{S,2}$ *Lösung:*

Die Verbindung NaHCO_3 dissoziiert vollständig nach folgender Gleichung:



Während von den durch die Dissoziation gebildeten Ionen das Kation Na^+ kein Protolyt ist, geht hingegen das Anion HCO_3^- als Ampholyt drei Säure-Base-Reaktionen ein.



Nach Gl. (6.48) ist dabei der pH -Wert der Lösung in erster Näherung von der Konzentration des Ampholyten unabhängig, so dass gilt:

$$\text{pH} = 0,5 \cdot (6,52 + 10,40) = 8,46$$

Ergebnis:

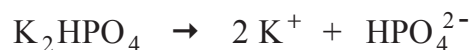
Die wässrige Lösung von NaHCO_3 hat einen pH -Wert von 8,46.

Beispiel 6.14

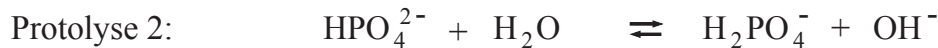
Wie groß ist der pH -Wert einer wässrigen Lösung von K_2HPO_4 , wenn die Ausgangskonzentration $c_0(\text{K}_2\text{HPO}_4) = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ist? Die drei Säureexponenten der Phosphorsäure sind $pK_{S,1} = 2,16$, $pK_{S,2} = 7,21$ und $pK_{S,3} = 12,32$.

Gesucht: pH -Wert*Gegeben:* $c_0(\text{K}_2\text{HPO}_4)$, $pK_{S,1}$, $pK_{S,2}$, $pK_{S,3}$ *Lösung:*

Beim Lösen von K_2HPO_4 erfolgt zunächst die Dissoziation.



Von den entstandenen Ionen ist das HPO_4^{2-} ein Ampholyt, wodurch drei Protolytgleichgewichte berücksichtigt werden müssen.



Nach der ersten Gleichung erfolgt die Reaktion des Anions als Säure, und die Säurekonstante K_S entspricht $K_{S,3}$ der Phosphorsäure. Die zweite Protolysegleichung beschreibt die Reaktion des Anions als Base, bei der die Basekonstante K_B durch den Ausdruck $K_W / K_{S,2}$ ersetzt werden kann, da H_2PO_4^- und HPO_4^{2-} ein korrespondierendes Säure-Base-Paar bilden. Damit ergibt sich mit Gl. (6.47):

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = \sqrt{\frac{K_S \cdot K_W}{K_B}} = \sqrt{K_{S,2} \cdot K_{S,3}}$$

Danach ist der pH -Wert der Lösung wiederum näherungsweise von der Konzentration des Ampholyten unabhängig, und es folgt analog Gl. (6.48):

$$pH = 0,5 \cdot (7,21 + 12,32) = 9,77$$

Ergebnis:

Der pH -Wert der wässrigen Lösung von K_2HPO_4 beträgt 9,77.

Anmerkung: In allen bisherigen Beispielen von Kap. 6.3.5 ist die Ausgangskonzentration stets die Gleiche. Auf diese Weise kann der Leser die einzelnen Ergebnisse der jeweiligen pH -Berechnungen stets miteinander vergleichen.

f) Autoprotolyse des Wassers und schwache Säuren und Basen

Wenn in der wässrigen Lösung eines Protolyten $c(\text{H}_3\text{O}^+)$ bzw. $c(\text{OH}^-)$ in der Größenordnung der durch die Autoprotolyse des Wassers gebildeten Konzentrationen liegen, dann kann dieser Anteil bei der pH -Berechnung nicht mehr vernachlässigt werden. Bei den folgenden Betrachtungen wird von einer schwachen Neutralsäure S ausgegangen, die durch die Protolyse in die anionische Base B übergeht, welche hier zwecks besserer Anschaulichkeit mit Y^- bezeichnet wird. Die Reaktionsgleichung für die Protolyse lautet demnach:



Dafür ist die Säurekonstante:

$$K_S = \frac{c(Y^-) \cdot c(H_3O^+)}{c(S)} \quad (6.49)$$

In dieser Säurekonstanten sind jetzt aber im Zähler die beiden Konzentrationen $c(H_3O^+)$ und $c(Y^-)$ nicht mehr näherungsweise gleich groß, wie es in Punkt b) noch der Fall war. Da weiterhin die Gleichgewichtskonzentration $c(S)$ die Differenz aus der Ausgangskonzentration $c_0(S)$ und dem Anteil $c_R(S)$ ist, der reagiert hat, folgt für eine schwache Säure, bei welcher der reagierende Anteil hier vernachlässigt werden kann:

$$c(S) = c_0(S) - c_R(S) \approx c_0(S)$$

Damit wird die Säurekonstante zu:

$$K_S = \frac{c(Y^-) \cdot c(H_3O^+)}{c_0(S)} \quad (6.50)$$

Für das Ionenprodukt des Wassers gilt:

$$K_W = c(H_3O^+) \cdot c(OH^-) \quad (6.12)$$

Da in einer Elektrolytlösung nach der Elektroneutralitätsbedingung die Summe aller positiven Ladungen gleich der Summe aller negativen Ladungen sein muss, gilt bei der Protolyse einer Neutralsäure in wässriger Lösung stets:

$$c(H_3O^+) = c(Y^-) + c(OH^-) \quad (6.51)$$

Durch Einsetzen der Gln. (6.12) und (6.50) in Gl. (6.51) und anschließender Multiplikation der entstandenen Gleichung mit $c(H_3O^+)$ folgt:

$$c(H_3O^+) = \sqrt{K_S \cdot c_0(S) + K_W} \quad (6.52)$$

Ist in dieser Gleichung unter der Wurzel das Glied $K_S \cdot c_0(S)$ sehr viel größer als K_W , so kann K_W als Summand vernachlässigt werden, und man erhält Gl. (6.35) für eine schwache Säure ohne Berücksichtigung der Autoprotolyse des Wassers. Analog ergibt sich für eine schwache Base:

$$c(OH^-) = \sqrt{K_B \cdot c_0(B) + K_W} \quad (6.53)$$

Beispiel 6.15

Eine wässrige Lösung enthält im Liter 0,00001 mol NH_4Cl . Wie groß ist in dieser Lösung der pH -Wert, wenn für den $\text{p}K_{\text{S}}$ -Wert des Ammoniumkations 9,25 und für den $\text{p}K_{\text{W}}$ -Wert der Lösung 14,00 gilt?

Gesucht: pH -Wert

Gegeben: $n_0(\text{NH}_4\text{Cl})$, $\text{p}K_{\text{S}}$, $\text{p}K_{\text{W}}$

Lösung:

Zunächst wird nach Gl. (5.3) die Konzentration $c_0(\text{NH}_4\text{Cl})$ berechnet. Das Salz Ammoniumchlorid liegt in der Lösung vollständig dissoziiert vor, daher gilt:

$$c_0(\text{NH}_4^+) = c_0(\text{NH}_4\text{Cl})$$

Das Kation ist ein Protolyt und reagiert als Säure.



Nach Gl. (6.52) folgt dann:

$$\begin{aligned} c(\text{H}_3\text{O}^+) &= \sqrt{10^{-9,25} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} + 10^{-14} \text{ mol}^{-2} \cdot \text{l}^{-2}} \\ &= 1,2499 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \quad \Leftrightarrow \quad \text{pH} = 6,90 \end{aligned}$$

Ergebnis:

Die Lösung von Ammoniumchlorid hat einen pH -Wert von 6,90.

Mit der Näherung der Gl. (6.35) errechnet sich ein pH -Wert von 7,13. Generell wird der Unterschied der mit den Methoden in c) und f) ermittelten pH -Werte umso geringer, je größer K_{S} und je höher die Konzentration des Protolyten werden. Deshalb muss im Einzelfall geprüft werden, nach welcher der beiden Methoden der pH -Wert berechnet werden kann. Dies hängt von den Anforderungen an die Genauigkeit eines pH -Wertes ab.

6.3.6 Neutralisation

Die Protonenübertragungen zwischen einer gelösten Säure und einer gelösten Base werden speziell als *Neutralisation* bezeichnet. Die Definition einer solchen Reaktion ergibt sich aus dem pH -Wert der dabei entstandenen Gesamtlösung.

Unter Neutralisation versteht man eine Säure-Base-Reaktion, die zur Bildung einer neutralen oder auch einer annähernd neutralen Gesamtlösung führt.

Eine Neutralisation von starken Säuren und Basen verläuft nach der allgemeinen Reaktionsgleichung:



Neutralisiert man z.B. eine Salzsäurelösung (starke Säure) mit Natronlauge (starke Base), so lautet diese Gleichung:



Bei der Reaktion wird eine molare *Neutralisationswärme* frei, deren Betrag sich nicht ändert, wenn man die Salzsäure durch eine andere starke Säure, z.B. Salpetersäure, ersetzt. Denn beim Ablauf einer Neutralisation ist zu berücksichtigen, dass starke Säuren und Basen in wässriger Lösung praktisch vollständig protolysiert vorliegen. Demnach verläuft im hier betrachteten Beispiel die Neutralisation im Einzelnen nach der Gleichung:



Neben dem gelösten Salz Natriumchlorid entsteht also Wasser, was das Auftreten einer konstanten Neutralisationswärme erklärt, unabhängig von der Art der Säure und Base. Denn es handelt sich dabei stets um die freiwerdende Bildungsenergie des Wassers. Dies gilt allerdings nur für starke Säuren und Basen.

Bei der langsamen Zugabe der Natronlauge zur Salzsäure wird sofort das Ionenprodukt des Lösemittels Wasser überschritten, es gilt also:

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{OH}^-) > K_{\text{W}}$$

Deshalb werden die Ionen H_3O^+ und OH^- solange zu H_2O zusammenzutreten, bis das Produkt ihrer Konzentrationen wieder K_{W} entspricht. Auf diese Weise kann die Salzsäure durch Zugabe einer äquivalenten Menge Natronlauge (s. Kap. 5.2.2) vollständig neutralisiert werden, wodurch dann

eine neutrale Salzlösung entstanden ist. Wenn man zu einer Neutralisation keine äquivalenten Stoffmengen an Säure und Base verwendet, dann ist der pH -Wert am Ende dieser unvollständigen Neutralisation je nachdem größer oder kleiner als der neutrale pH -Wert, s. dazu Beispiel 6.17. Die Neutralisation einer starken Base mit einer starken Säure verläuft analog.

Auch mittelstarke oder schwache Säuren und Basen lassen sich neutralisieren. Beispielsweise kann die dreiwertige Phosphorsäure in drei Stufen neutralisiert werden:



Bei Verwendung von z.B. Natronlauge liegen die gebildeten gelösten Phosphorverbindungen als entsprechende Natriumsalze vor. Dampft man die Reaktionslösungen bis zur Trockne ein, so erhält man dadurch die Verbindungen NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 oder Na_3PO_4 in reiner Form.

Als weitere Beispiele folgen die Neutralisation der schwachen Essigsäure mit Natronlauge und der schwachen Base Ammoniak mit Salzsäure.



Oder als Bruttoreaktionsgleichung:



Oder als Bruttoreaktionsgleichung:

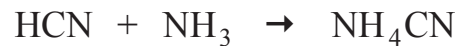


Die erste der beiden Neutralisationen führt also zu einer Lösung von Natriumacetat, und die zweite zu einer Lösung von Ammoniumchlorid.

Zwar werden Lösungen, die neutralisiert werden sollen, dafür überwiegend mit starken Säuren und Basen versetzt, aber auch mit schwachen Säuren und Basen ist eine Neutralisation möglich, wie z.B.:



Oder als Bruttoreaktionsgleichung:



Während bei starken Säuren und Basen nach Beendigung einer vollständigen Neutralisation der neutrale $p\text{H}$ -Wert der jeweiligen Salzlösung vorliegt, entstehen bei der Neutralisation von mittelstarken oder schwachen Säuren und Basen Salze, bei denen zumindest ein Bestandteil ein Protolyt ist. So geht z.B. die Essigsäure bei der Neutralisation mit Natronlauge in eine Lösung des Salzes Natriumacetat über, wobei sich dann das gebildete Anion Ac^- in einer Protolysereaktion mit dem Wasser umsetzt.



Das bedeutet, dass der $p\text{H}$ -Wert der neutralisierten Lösung identisch ist mit dem $p\text{H}$ -Wert einer Natriumacetatlösung, also im schwach basischen Bereich liegt. Und wenn andererseits eine Ammoniaklösung mit Salzsäure neutralisiert wird, dann liegt der $p\text{H}$ -Wert der neutralisierten Lösung wegen der Protolyse des entstandenen NH_4^+ im schwach sauren Bereich. In beiden Fällen handelt es sich demnach entsprechend der Definition der Neutralisation um eine annähernd neutrale Gesamtlösung.

Beispiel 6.16

Wie viel kg einer 10 %igen Kalkmilch sind erforderlich, um 2000 m^3 stark saures Industrieabwasser mit einem $p\text{H}$ -Wert von 2 zu neutralisieren?

Gesucht: m_L

Gegeben: $w_{\text{rel}}(\text{Ca}(\text{OH})_2)$, V_L , $p\text{H}$ -Wert

Lösung:

Kalkmilch ist eine wässrige Aufschlämmung von Calciumhydroxid, die als zweiwertige starke Base wirkt. Für die fragliche Neutralisation gilt:



In diese Stoffmengenrelation müssen jetzt diejenigen Größen eingesetzt werden, die chemisch gegeben sind. Da von dem Industrieabwasser nur bekannt ist, dass darin eine starke Säure vorliegt, die aber selbst nicht genannt wird, genügt als gegebene Größe $n_{\text{R}}(\text{H}_3\text{O}^+)$. Mit

$$n_{\text{R}}(\text{OH}^-) = 2 n_{\text{R}}(\text{Ca}(\text{OH})_2) \quad \text{und} \quad n_{\text{R}}(\text{H}_3\text{O}^+)$$

folgt nach der Stoffmengenrelation zwischen H_3O^+ und OH^- die Beziehung:

$$n_{\text{R}}(\text{Ca}(\text{OH})_2) = \frac{1}{2} n_{\text{R}}(\text{H}_3\text{O}^+)$$

Dies ist die für die Lösung der Aufgabe notwendige Stoffmengenrelation, wobei auf der linken Seite der Gleichung die unbekannte Größe steht. Mit der Definition des pH -Wertes lässt sich jetzt $c(\text{H}_3\text{O}^+)$ berechnen, so dass sich dann mit dem Gesamtvolumen des Industrieabwassers diejenige Stoffmenge $n_{\text{R}}(\text{H}_3\text{O}^+)$ ergibt, die mit der Kalkmilch neutralisiert werden soll.

$$\begin{aligned} n_{\text{R}}(\text{H}_3\text{O}^+) &= V_{\text{L}}(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+) \\ &= 2 \cdot 10^6 \text{ l} \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} = 2 \cdot 10^4 \text{ mol} \end{aligned}$$

Also ist:

$$n_{\text{R}}(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 10^4 \text{ mol}$$

Dieser Stoffmenge entspricht die Masse:

$$\begin{aligned} m_{\text{R}}(\text{Ca}(\text{OH})_2) &= n_{\text{R}}(\text{Ca}(\text{OH})_2) \cdot M(\text{Ca}(\text{OH})_2) \\ &= 10^4 \text{ mol} \cdot 74,093 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 740930 \text{ g} \end{aligned}$$

Da sich das so erhaltene Ergebnis auf die reine Verbindung bezieht, muss es noch für die verwendete Kalkmilch umgerechnet werden. Mit dem angegebenen Massenanteil folgt dann nach Gl. (5.13):

$$m_{\text{L}} = \frac{m_{\text{R}}(\text{Ca}(\text{OH})_2)}{w(\text{Ca}(\text{OH})_2)} = \frac{740930 \text{ g}}{0,1} = 7409,300 \text{ kg}$$

Ergebnis:

Zur Neutralisation sind 7409,300 kg der 10 %igen Kalkmilch erforderlich.

Beispiel 6.17

Ein Volumen von 200 ml einer wässrigen Essigsäurelösung mit der Ausgangskonzentration $c_0(\text{HAc}) = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ wird durch Zugabe von 35 ml Natronlauge mit $c(\text{NaOH}) = 2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ teilweise neutralisiert. Welcher $p\text{H}$ -Wert wird damit eingestellt, wenn der pK_S -Wert der Essigsäure 4,75 beträgt und die Volumenveränderungen dabei nicht berücksichtigt werden?

Gesucht: $p\text{H}$ -Wert

Gegeben: $V_L(\text{HAc})$, $c_0(\text{HAc})$, $V_L(\text{NaOH})$, $c(\text{NaOH})$, pK_S

Lösung:

Die Neutralisation der Essigsäure verläuft nach folgender Reaktionsgleichung:



Für den umgesetzten Anteil gilt damit:

$$n_R(\text{HAc}) = n_R(\text{NaOH})$$

Nach erfolgter Neutralisation verbleibt die Differenz $n_D(\text{HAc})$ zwischen der ursprünglichen Stoffmenge $n_0(\text{HAc})$ und dem Anteil $n_R(\text{HAc})$, der reagiert hat, in Lösung, so dass gilt:

$$n_D(\text{HAc}) = n_0(\text{HAc}) - n_R(\text{HAc}) = n_0(\text{HAc}) - n_R(\text{NaOH})$$

Die Anwendung der Gln. (5.3), (5.5) und (5.6) ergibt dann mit

$$n_0(\text{HAc}) = 0,200 \text{ l} \cdot 0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} = 0,100 \text{ mol}$$

und
$$n_R(\text{NaOH}) = 0,035 \text{ l} \cdot 2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} = 0,070 \text{ mol}$$

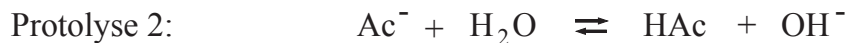
für die Differenz:

$$n_D(\text{HAc}) = 0,100 \text{ mol} - 0,070 \text{ mol} = 0,030 \text{ mol}$$

Bei dieser Umsetzung wird gleichzeitig das gelöste Salz NaAc gebildet, das vollständig dissoziiert ist. Aus der Reaktionsgleichung folgt dann:

$$n_P(\text{NaAc}) = n_R(\text{NaOH}) = 0,070 \text{ mol}$$

Um nach der Neutralisation die Konzentrationen von HAc und Ac^- im dann neu eingestellten Säure-Base-Gleichgewicht zu ermitteln, müssen deren Protolysereaktionen betrachtet werden.



Da es sich um eine schwache Säure und eine schwache Base handelt, liegen die beiden Gleichgewichte stark auf der linken Seite der betreffenden Reaktionsgleichung (s. Kap. 6.1). Darüber hinaus werden beide Gleichgewichte noch mehr nach links verschoben, da HAc bzw. Ac^- auf das Gleichgewicht der jeweils anderen Protolysegleichung auf der rechten Seite einwirken und damit die Protolyse weiter zurückdrängen. Daher sind die Stoffmengen n_{D} (HAc) und n_{P} (NaAc) näherungsweise identisch mit den entsprechenden Stoffmengen im Säure-Base-Gleichgewicht. Damit gelten die Beziehungen:

$$n(\text{HAc}) = n_{\text{D}}(\text{HAc}) = 0,030 \text{ mol}$$

und
$$n(\text{Ac}^-) = n_{\text{P}}(\text{NaAc}) = 0,070 \text{ mol}$$

Die Stoffmengenkonzentrationen sind dann:

$$c(\text{HAc}) = \frac{0,030 \text{ mol}}{0,235 \text{ l}} = 0,128 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$c(\text{Ac}^-) = \frac{0,070 \text{ mol}}{0,235 \text{ l}} = 0,298 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

Für das chemische Gleichgewicht und damit auch für den pH -Wert in dieser vorliegenden Lösung ist die Säurekonstante maßgeblich.

$$K_{\text{S}} = \frac{c(\text{Ac}^-) \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{HAc})} \quad \Leftrightarrow \quad c(\text{H}_3\text{O}^+) = \frac{K_{\text{S}} \cdot c(\text{HAc})}{c(\text{Ac}^-)}$$

Daraus folgt:

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = \frac{10^{-4,75} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot 0,128 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}}{0,298 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}} = 10^{-5,12} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$\Leftrightarrow \quad \text{pH} = 5,12$$

Ergebnis:

Durch die teilweise Neutralisation wird ein pH -Wert von 5,12 eingestellt.

6.3.7 Pufferlösungen

Wenn zu einer Lösung eine geringe Menge an starker Säure oder Base hinzugefügt werden kann, ohne dass sich dadurch ihr pH -Wert wesentlich ändert, dann ist diese Lösung gepuffert. Eine *Pufferlösung* kann demnach die Ionen H_3O^+ bzw. OH^- abfangen. In ungepufferten Lösungen hingegen würde sich dabei der pH -Wert erheblich ändern. Im Folgenden werden dazu drei Beispiele betrachtet.

- a) Ein vorgegebenes Wasservolumen wird mit einem geringen Volumen einer konzentrierten Salzsäure versetzt.

$$1000 \text{ ml Wasser} + 0,1 \text{ ml Salzsäure mit } c(\text{HCl}) = 10 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

Für die addierte Stoffmenge $n^*(\text{HCl})$ gilt:

$$n^*(\text{HCl}) = V_L(\text{HCl}) \cdot c(\text{HCl}) = 0,0001 \text{ l} \cdot 10 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} = 0,001 \text{ mol}$$

Da sich dabei das Gesamtvolumen nur um 0,01 % vergrößert hat, kann es in guter Näherung als konstant geblieben angesehen werden, wodurch die verwendeten Zahlenwerte einfach bleiben. Es beträgt damit nach wie vor 1000 ml, womit sich dann die addierte Konzentration der entstandenen Lösung zu $c^*(\text{HCl}) = 0,001 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ berechnet. Mit $pK_W = 14$ folgt damit nach dieser Zugabe für die pH -Änderung:

$$pH = 7 \quad \rightarrow \quad pH = 3 \quad \Delta pH = 4$$

Die Differenz macht also 4 pH -Einheiten aus.

- b) Im zweiten Fall wird statt des Wasservolumens eine Lösung verwendet, für die gilt: $c(\text{HAc}) = c(\text{Ac}^-) = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

Der pH -Wert der Lösung lässt sich aus der Säurekonstanten der Essigsäure berechnen, weil als Gleichgewichtskonzentrationen näherungsweise die gegebenen Konzentrationen eingesetzt werden können. Denn die geringe Protolyse von HAc wird durch die zugefügte Base Ac^- und die geringe Protolyse von Ac^- durch die zugefügte Säure HAc jeweils noch weiter zurückgedrängt, s. dazu auch Beispiel 6.17. Logarithmieren von K_S ergibt:

$$K_S = \frac{c(\text{Ac}^-) \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{HAc})} \quad \Leftrightarrow \quad pH = pK_S + \lg \frac{c(\text{Ac}^-)}{c(\text{HAc})}$$

Für diesen Fall folgt daraus mit $pK_S = 4,75$:

$$pH = 4,75 + \lg \frac{0,2}{0,2} = 4,75$$

Zu der Lösung mit einem pH -Wert von 4,75 wird nun wie unter dem Punkt a) konzentrierte Salzsäure zugefügt.

$$1000 \text{ ml Lösung} + 0,1 \text{ ml Salzsäure mit } c(\text{HCl}) = 10 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

Die addierte Konzentration $c^*(\text{HCl}) = 0,001 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ reagiert nach der folgenden chemischen Reaktionsgleichung in einer Neutralisation mit den Acetationen.



Dadurch wird die Konzentration $c(\text{Ac}^-)$ um $0,001 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ vermindert, während gleichzeitig $c(\text{HAc})$ um denselben Betrag erhöht wird. Auf diese Weise ergibt sich für den pH -Wert:

$$pH = 4,75 + \lg \frac{0,2 - 0,001}{0,2 + 0,001} = 4,75 - 0,0043 = 4,7457$$

$$pH = 4,75 \quad \rightarrow \quad pH = 4,7457 \quad \Delta pH = -0,0043$$

Die Differenz macht jetzt $-0,0043$ pH -Einheiten aus. Der pH -Wert der Lösung hat sich durch die Säurezugabe zwar verändert, aber diese Änderung ist relativ zum Ausgangswert so gering, dass der pH -Wert dabei für praktische Zwecke als stabil angesehen werden kann. Er ist dadurch gepuffert worden.

c) Im letzten Beispiel wird zu der Lösung statt der Salzsäure eine gleich konzentrierte Natronlauge zugegeben.

$$1000 \text{ ml Lösung} + 0,1 \text{ ml Natronlauge mit } c(\text{NaOH}) = 10 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

Mit der damit addierten Konzentration $c^*(\text{NaOH}) = 0,001 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ gilt in diesem Fall für die ablaufende Neutralisation:



Dadurch nimmt jetzt die Konzentration $c(\text{HAc})$ um $0,001 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ab, während $c(\text{Ac}^-)$ um diesen Betrag steigt. Für den $p\text{H}$ -Wert gilt dann:

$$p\text{H} = 4,75 + \lg \frac{0,2 + 0,001}{0,2 - 0,001} = 4,75 + 0,0043 = 4,7543$$

$$p\text{H} = 4,75 \quad \rightarrow \quad p\text{H} = 4,7543 \quad \Delta p\text{H} = +0,0043$$

Die Differenz beträgt damit $+0,0043 \text{ pH}$ -Einheiten. Auch bei Zugabe von Natronlauge ist der $p\text{H}$ -Wert also praktisch stabil geblieben, da dabei die Änderung $\Delta p\text{H}$ ebenfalls nur sehr gering ausfällt. Das Gemisch des korrespondierenden Säure-Base-Paares HAc/Ac^- wird deshalb als Puffergemisch bezeichnet, weil es starke Säure oder hier Base abpuffern kann. Bei der Verdünnung einer Lösung kann die dadurch bedingte Änderung von $c(\text{H}_3\text{O}^+)$ ebenfalls durch ein Puffergemisch abgefangen werden.

Eine Pufferlösung besteht aus einem korrespondierenden Säure-Base-Paar, wobei Säure und Base zumeist die gleiche Konzentration haben. Bei Zusatz von H_3O^+ - bzw. OH^- -Ionen puffert sie den $p\text{H}$ -Wert der Lösung nach beiden Seiten des pK_S -Wertes der Säure ab.

Nach den obigen Ausführungen lässt sich jetzt allgemein für die Pufferlösung einer schwachen Säure S und ihrer korrespondierenden schwachen Base B bei Zugabe von starker Säure oder starker Base der sich einstellende $p\text{H}$ -Wert näherungsweise berechnen.

Bei Zugabe von starker Säure:

$$p\text{H} = pK_S + \lg \frac{c(\text{B}) - c^*(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{S}) + c^*(\text{H}_3\text{O}^+)} \quad (6.54)$$

Bei Zugabe von starker Base:

$$p\text{H} = pK_S + \lg \frac{c(\text{B}) + c^*(\text{OH}^-)}{c(\text{S}) - c^*(\text{OH}^-)} \quad (6.55)$$

Für eine Pufferlösung werden neben den freien Säuren und Basen geeignete Salze verwendet, aus denen beim Lösen durch die Dissoziation der zweite Reaktionspartner entsteht. Als Puffergemisch werden z.B. die folgenden Gemische eingesetzt, wobei die angegebenen pK_S -Werte für eine Temperatur von 25 °C gelten.



Solche Puffergemische gibt es auch für andere pH -Bereiche. Da beim Phosphatpuffer ($\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$) mit $pK_S = 7,21$ die durch die Protolyse gebildete Konzentration $c(\text{H}_3\text{O}^+)$ in der Größenordnung der durch die Autoprotolyse des Wassers gebildeten Konzentration liegt, kann in dem Fall der entstehende pH -Wert nicht mit den Gln. (6.54) und (6.55) berechnet werden. Denn die Autoprotolyse des Wassers ist bei der Ableitung der beiden Gleichungen nicht berücksichtigt worden. Hier kann der pH -Wert der Lösung empirisch bestimmt werden.

In der Praxis lässt sich eine Pufferlösung herstellen, indem man die jeweilige schwache Säure oder Base mit starker Base bzw. starker Säure z.B. zur Hälfte neutralisiert, so dass dabei das dazugehörige dissoziierte Salz entsteht. Pufferlösungen haben bei analytischen oder auch bei technischen Verfahren eine große Bedeutung, weil bei diesen oft ein stabiler pH -Wert eine Voraussetzung für den gewünschten Ablauf einer entsprechenden chemischen Reaktion ist. Auch die Vorgänge in biologischen Systemen sind häufig gepuffert.

Anmerkung: Genau genommen müssten in den Gln. (6.54) und (6.55) die thermodynamisch definierten Säurekonstanten verwendet werden. Und statt der Konzentrationen müssten wieder die Aktivitäten eingesetzt werden. Aus diesem Grund weichen in der Praxis die gemessenen pH -Werte geringfügig von den nach diesen Gleichungen berechneten pH -Werten ab.

Beispiel 6.18

Wie viel g reines Natriumacetat müssen zu 500 ml einer Essigsäurelösung mit der Konzentration $c(\text{HAc}) = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ zugegeben werden, um damit eine Pufferlösung mit einem pH -Wert von 4,85 zu erhalten? Der $\text{p}K_{\text{S}}$ -Wert der Essigsäure beträgt 4,75, und die geringe Vergrößerung des Volumens durch die Zugabe des Natriumacetats wird nicht berücksichtigt.

Gesucht: $m(\text{NaAc})$

Gegeben: V_{L} , $c(\text{HAc})$, pH , $\text{p}K_{\text{S}}$

Lösung:

Da das Natriumacetat in der Lösung vollständig dissoziiert ist, gilt zunächst:

$$c(\text{Ac}^-) = c(\text{NaAc})$$

Der pH -Wert ergibt sich durch Logarithmieren der Säurekonstanten zu:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{S}} + \lg \frac{c(\text{Ac}^-)}{c(\text{HAc})}$$

Und durch Auflösung nach $\lg c(\text{Ac}^-)$ folgt daraus:

$$\begin{aligned} \lg c(\text{Ac}^-) &= \text{pH} - \text{p}K_{\text{S}} + \lg c(\text{HAc}) \\ &= 4,85 - 4,75 + \lg 0,5 = -0,2010 \end{aligned}$$

⇓

$$c(\text{Ac}^-) = c(\text{NaAc}) = 0,6295 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

Mit den Beziehungen

$$c(\text{NaAc}) = \frac{n(\text{NaAc})}{V_{\text{L}}} = \frac{m(\text{NaAc})}{V_{\text{L}} \cdot M(\text{NaAc})}$$

folgt:

$$\begin{aligned} m(\text{NaAc}) &= V_{\text{L}} \cdot M(\text{NaAc}) \cdot c(\text{NaAc}) \\ &= 0,500 \text{ l} \cdot 82,0337 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 0,6295 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} = 25,8201 \text{ g} \end{aligned}$$

Ergebnis:

Für einen pH -Wert von 4,85 müssen 25,8201 g NaAc zugegeben werden.

Beispiel 6.19

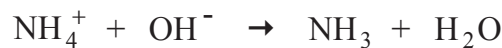
Eine Pufferlösung enthält Ammoniak und Ammoniumchlorid jeweils in der Konzentration $0,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Welcher pH -Wert stellt sich ein, wenn 250 ml dieser Lösung mit 10 ml Natronlauge der Konzentration $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ versetzt werden? Der pK_S -Wert von NH_4^+ beträgt 9,25.

Gesucht: pH -Wert

Gegeben: $c(\text{NH}_3)$, $c(\text{NH}_4\text{Cl})$, V_L (Lösung), V_L (NaOH), $c(\text{NaOH})$, pK_S

Lösung:

Das Salz Ammoniumchlorid ist vollständig in seine Ionen dissoziiert. Durch die Zugabe der Natronlauge wird ein entsprechender Anteil des Ammoniums neutralisiert, die Reaktionsgleichung lautet:



Die zugefügte Konzentration der Natronlauge vor dieser Reaktion ist:

$$c^*(\text{NaOH}) = \frac{n^*(\text{NaOH})}{V_L(\text{gesamt})} = \frac{0,001 \text{ mol}}{0,260 \text{ l}} = 0,004 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

Die Konzentrationen $c(\text{NH}_3)$ und $c(\text{NH}_4^+)$ sind nach der Zugabe der Natronlauge, aber noch vor der Reaktion:

$$c(\text{NH}_3) = c(\text{NH}_4^+) = \frac{n(\text{NH}_4^+)}{V_L(\text{gesamt})} = \frac{0,05 \text{ mol}}{0,260 \text{ l}} = 0,192 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

Damit ergibt sich mit Gl. (6.55) für den pH -Wert nach der Neutralisation:

$$pH = 9,25 + \lg \frac{0,192 + 0,004}{0,192 - 0,004} = 9,25 + 0,02 = 9,27$$

Ergebnis:

Durch die Reaktion stellt sich ein pH -Wert von 9,27 ein.

Diejenige Menge an starker Säure oder Base, die von einer Pufferlösung abgefangen werden kann, wird als seine *Pufferkapazität* β bezeichnet. Sie ist abhängig von der Konzentration des Puffergemisches. Bei einer Puffer-

lösung mit $c(\text{HAc}) = c(\text{Ac}^-) = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ stieg der $p\text{H}$ -Wert durch die Zugabe von 0,1 ml Natronlauge der Konzentration $10 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ um den Betrag von + 0,0043 Einheiten. Bei einer Verringerung der Konzentrationen auf $c(\text{HAc}) = c(\text{Ac}^-) = 0,02 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ nimmt der $p\text{H}$ -Wert nach Zugabe von derselben Menge Natronlauge jetzt um + 0,0435 Einheiten zu. Die Pufferkapazität der Lösung hat also abgenommen. Generell beschreibt die Pufferkapazität die differentielle $p\text{H}$ -Änderung einer Pufferlösung bei der differentiellen Zugabe der Konzentrationen von starker Säure oder Base. Es gilt bei

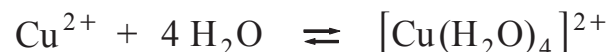
$$\text{Zugabe von starker Säure:} \quad \beta = - \frac{\partial c^*(\text{H}_3\text{O}^+)}{\partial p\text{H}} \quad (6.56)$$

$$\text{Zugabe von starker Base:} \quad \beta = \frac{\partial c^*(\text{OH}^-)}{\partial p\text{H}} \quad (6.57)$$

Wenn eine Pufferlösung mit starker Säure versetzt wird, dann nimmt damit ihr $p\text{H}$ -Wert ab, wobei β durch das negative Vorzeichen in Gl. (6.56) stets positiv bleibt. Wird hingegen eine starke Base abgefangen, so steigt dadurch ihr $p\text{H}$ -Wert an, und β ist nach Gl. (6.57) wiederum positiv. Den größten Wert erreicht die Pufferkapazität β an dem Punkt $p\text{H} = pK_{\text{S}}$. Die Berechnung der Pufferkapazität für eine gegebene Pufferlösung wird hier nicht durchgeführt, sondern es wird in diesem Zusammenhang auf die verschiedenen Lehrbücher der analytischen Chemie verwiesen.

6.4 Komplexreaktionen

In einer wässrigen Lösung liegen die gelösten Ionen nicht in freier Form vor, sondern sie sind von einer Hydrathülle umgeben. Diese besteht, abhängig von Größe und Ladung des betreffenden Ions, aus einer bestimmten Anzahl von Wassermolekülen, die an das Ion chemisch gebunden sind. So läuft z.B. in einer wässrigen Lösung von zweiwertigem Kupfer folgende Reaktion ab:

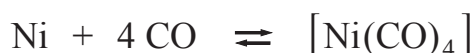
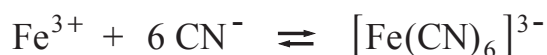
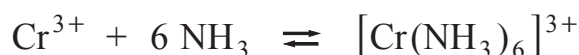
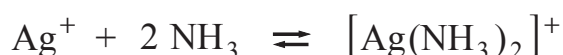
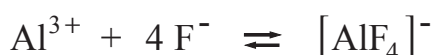


Durch diese Reaktion entsteht ein *Komplex*, hier ein *Komplexion*, wobei die Formel des komplexen Teilchens zumeist in eckige Klammern gesetzt wird. Eine *Komplexverbindung* ist dann z.B. $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$. Die Art der chemischen Bindung zwischen dem Kupferion und den Wassermolekülen

wird als *Komplexbindung* bezeichnet, und die Reaktion generell als eine Komplexreaktion.

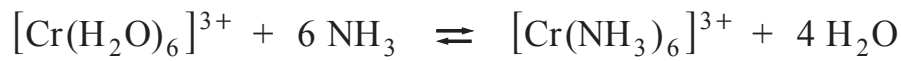
Durch Anlagerung von *Liganden* an ein Zentralatom oder ein Zentralion entsteht eine Komplexverbindung oder ein Komplexion. Die Gesamtladung des komplexen Teilchens ergibt sich dabei aus der Summe der Einzelladungen.

Je nach Ladung unterscheidet man zwischen kationischen, anionischen und neutralen Komplexen. Bei den Liganden handelt es sich entweder um Anionen wie z.B. F^- , Cl^- , Br^- , I^- , OH^- , CN^- oder um neutrale Moleküle wie H_2O , NH_3 und NH_2OH . Das zentrale Atom oder Ion wird in einem Komplex von seinen Liganden koordiniert, weshalb man auch von einer *koordinativen Bindung* spricht. Die Anzahl dieser Liganden wird deshalb *Koordinationszahl* genannt. Wenn die Liganden außerdem Protolyte sind, dann sind der Verlauf und das Ausmaß einer Komplexreaktion auch noch vom *pH*-Wert der Lösung abhängig. Bei den Komplexen treten bevorzugt die geometrischen Anordnungen des Tetraeders (Koordinationszahl 4) und des Oktaeders (Koordinationszahl 6) auf, wobei diese auch verzerrt aufgebaut sein können. Daneben kommen noch die Koordinationszahl 2 und weitere höhere Koordinationszahlen vor, die aber nicht so häufig sind. Im Folgenden einige Beispiele für Komplexreaktionen.

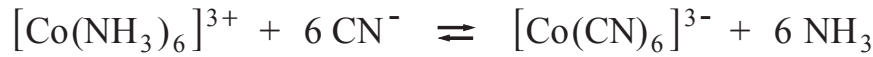


Obwohl Ionen in wässriger Lösung stets hydratisiert sind, werden aber die komplex gebundenen Wassermoleküle in den Formeln meistens nicht berücksichtigt. Wird z.B. eine Lösung von Cr^{3+} mit Ammoniak versetzt, so findet tatsächlich ein Ligandenaustausch statt. Die Ammoniakmoleküle

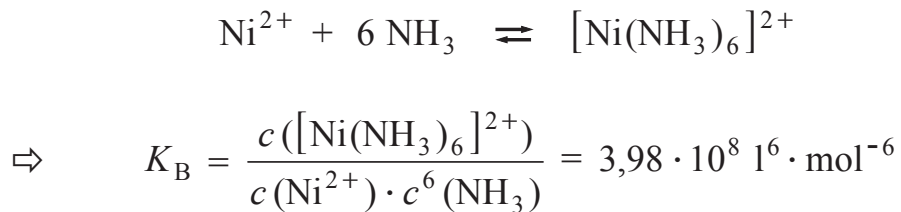
verdrängen dabei die Wassermoleküle aus dem *Aquakomplex* und bilden als Liganden mit dem Chromion den *Amminkomplex*.



Eine weitere Ligandenaustauschreaktion:



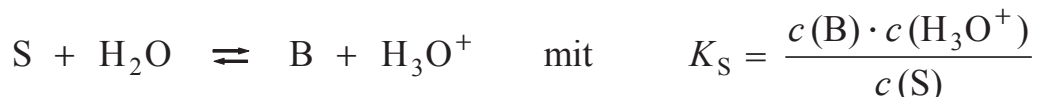
Komplexreaktionen sind Gleichgewichtsreaktionen, auf die deswegen das Massenwirkungsgesetz (Kap. 6.1) angewendet werden kann. So gilt z.B. für 20 °C:



Die Konstante K_{B} wird als *Komplexbildungs-* oder *Stabilitätskonstante* bezeichnet, die reziproke Größe $1/K_{\text{B}}$ als *Komplexdissoziationskonstante*. Die Konstante K_{B} ist ein Maß für die Stabilität eines Komplexes. Je größer ihr Wert ist, desto weiter liegt das Gleichgewicht auf der rechten Seite der Komplexbildungsgleichung. Dabei ist ein Komplex bei gleicher Koordinationszahl und Symmetrie umso stabiler, je größer K_{B} ist. Es gilt generell:

$$pK_{\text{B}} = \lg K_{\text{B}} \quad (6.58)$$

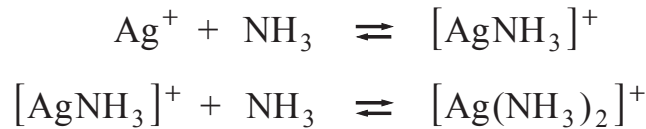
Der umgekehrte Fall liegt bei einer Säure-Base-Reaktion (s. Kap. 6.3) vor, bei der es im Prinzip um den Zerfall einer Verbindung infolge der Protolyse geht. Je größer für eine Säure S bei der Protolyse nach



der K_{S} -Wert ist, desto instabiler ist sie.

Ein Ligandenaustausch erfolgt stets stufenweise, wobei sich auf jede einzelne Stufe das Massenwirkungsgesetz anwenden lässt. So reagieren z.B. die Silberionen einer wässrigen Lösung in zwei Stufen mit Ammoniak

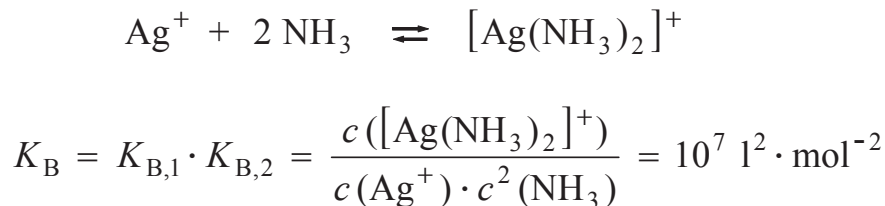
zu zwei Komplexen, dem *Monoammin-* und dem *Diamminkomplex*.



Dafür lauten bei 20 °C die beiden Stabilitätskonstanten:

$$\begin{aligned}K_{\text{B},1} &= \frac{c([\text{AgNH}_3]^+)}{c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{NH}_3)} = 1,58 \cdot 10^3 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \\ K_{\text{B},2} &= \frac{c([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+)}{c([\text{AgNH}_3]^+) \cdot c(\text{NH}_3)} = 6,31 \cdot 10^3 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

Die Multiplikation der beiden Stabilitätskonstanten $K_{\text{B},1}$ und $K_{\text{B},2}$ ergibt die *Bruttostabilitätskonstante* K_{B} , die den Gesamtvorgang beschreibt.



Analog dazu wird z.B. das Komplexion $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ in 6 Stufen gebildet, so dass es deswegen auch 6 einzelne Stabilitätskonstanten gibt. Zur analytischen Anwendung von organischen Komplexbildnern s. Kap. 9.

Beispiel 6.20

Zu einer wässrigen Lösung von Silbernitrat der Konzentration $0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ wird solange Ammoniak zugefügt, bis $c(\text{NH}_3) = 0,02 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ erreicht ist. Wie groß ist dann die Konzentration der freien Silberionen, wenn die beiden Stabilitätskonstanten $K_{\text{B},1} = 1,58 \cdot 10^3 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$ und $K_{\text{B},2} = 6,31 \cdot 10^3 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$ sind?

Gesucht: $c(\text{Ag}^+)$

Gegeben: $c_0(\text{AgNO}_3)$, $c(\text{NH}_3)$, $K_{\text{B},1}$, $K_{\text{B},2}$

Lösung:

Da das Silbernitrat in der Lösung vollständig dissoziiert ist, gilt zunächst:

$$c_0(\text{Ag}^+) = c_0(\text{AgNO}_3)$$

Die Totalkonzentration $c_{\text{tot}}(\text{Ag}^+)$ der ammoniakalischen Lösung setzt sich aus den freien und den komplex gebundenen Silberionen zusammen und ist identisch mit der Ausgangskonzentration $c_0(\text{Ag}^+)$.

$$\begin{aligned}
 c_{\text{tot}}(\text{Ag}^+) &= c(\text{Ag}^+) + c([\text{AgNH}_3]^+) + c([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) \\
 &\Downarrow \\
 &= c(\text{Ag}^+) + K_{\text{B},1} \cdot c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{NH}_3) + K_{\text{B},1} \cdot K_{\text{B},2} \cdot c(\text{Ag}^+) \cdot c^2(\text{NH}_3) \\
 &\Downarrow \\
 &= c(\text{Ag}^+) \cdot (1 + K_{\text{B},1} \cdot c(\text{NH}_3) + K_{\text{B},1} \cdot K_{\text{B},2} \cdot c^2(\text{NH}_3))
 \end{aligned}$$

Damit folgt:

$$\begin{aligned}
 c(\text{Ag}^+) &= \frac{c_{\text{tot}}(\text{Ag}^+)}{1 + K_{\text{B},1} \cdot c(\text{NH}_3) + K_{\text{B},1} \cdot K_{\text{B},2} \cdot c^2(\text{NH}_3)} \\
 &= \frac{0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}}{1 + 31,60 + 3987,92} = 10^{-5,60} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}
 \end{aligned}$$

Ergebnis:

Die Konzentration an freien Silberionen beträgt $2,51 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

6.5 Nernstscher Verteilungssatz

Die Löslichkeit eines Stoffes ist je nach dem verwendeten Lösemittel unterschiedlich. Wird ein bestimmter Stoff in zwei nicht miteinander mischbaren Flüssigkeiten gelöst, so verteilt sich dieser Stoff entsprechend seiner Löslichkeit zwischen den beiden Flüssigkeiten, die in dem Zusammenhang auch als Phasen bezeichnet werden. Zu diesem Zweck müssen die beiden nicht miteinander mischbaren Flüssigkeiten zunächst in innigen Kontakt gebracht werden, wozu sie z.B. in einem dafür vorgesehenen Glasgerät (Scheidetrichter) kräftig geschüttelt und damit durchmischt werden können. Auf diese Weise wird die Phasengrenzfläche stark erhöht, so dass ein Stoffübergang zwischen den Phasen möglich wird. Danach hat sich dann nach erfolgter Phasentrennung ein so genanntes *Verteilungsgleichgewicht* zwischen den beiden Phasen eingestellt, das von den jeweiligen absoluten

Massen des gelösten Stoffes unabhängig ist. Das Verteilungsgleichgewicht ändert sich, wenn die Temperatur der jeweiligen Lösungen verändert wird.

Der *Nernstsche* Verteilungssatz beschreibt das Verhältnis der Konzentrationen eines Stoffes, der in zwei nicht miteinander mischbaren Lösemitteln gelöst ist, die aneinander grenzen. Dieses Verhältnis ist bei gegebener Temperatur konstant.

Für einen gelösten Stoff X lautet damit bei zwei Phasen 1 und 2 der Nernstsche Verteilungssatz:

$$\frac{c_1(\text{X})}{c_2(\text{X})} = K \quad (6.59)$$

Die Konstante K wird als *Verteilungskoeffizient* bezeichnet und hat bei zwei bestimmten Phasen für jeden Stoff einen charakteristischen Wert. Als Phasen werden neben Wasser z.B. Benzol, Diethylether, Schwefelkohlenstoff oder Tetrachlormethan eingesetzt. In dieser Form gilt der Nernstsche Verteilungssatz allerdings nur für geringe Konzentrationen und bei dem gleichen Assoziationszustand des gelösten Stoffes in beiden Phasen.

Ist die Löslichkeit eines Stoffes in einem der beiden Lösemittel größer, so kann der Stoff infolge des Verteilungssatzes in diesem Lösemittel angereichert werden. Dies ist in der präparativen Chemie die Grundlage für die *Extraktion* eines Stoffes. Unter einer Extraktion versteht man die Überführung eines Stoffes aus einer Phase in eine andere Phase. Je nach Größe des betreffenden Verteilungskoeffizienten muss die Extraktion für eine genügende Anreicherung des Stoffes mit reinem Lösemittel auch mehrmals wiederholt werden. Die Extrakte werden anschließend vereinigt, wodurch dann insgesamt eine ausreichende Abtrennung des fraglichen Stoffes aus einem Stoffgemisch möglich ist.

Wenn z.B. die an einem vorliegenden Verteilungsgleichgewicht teilnehmende Phase 2 ein Gas oder ein Gasgemisch ist, so kann die Konzentration des Stoffes X auch durch seinen Partialdruck $p(\text{X})$ ausgedrückt werden. Es gilt dann:

$$c_1(\text{X}) = K_{\text{H}} \cdot p(\text{X}) \quad (6.60)$$

Danach ist die Löslichkeit eines Gases X in einem flüssigen Lösemittel (hier Phase 1) bei gegebener Temperatur dem Partialdruck dieses Gases über seiner flüssigen Lösung proportional. Die Konstante K_H wird hierbei als *Henry-Konstante* bezeichnet (*Henry-Daltonsches Gesetz*). Sie nimmt in der Regel mit steigender Temperatur ab, weil dabei die Löslichkeit des Gases in der flüssigen Phase kleiner wird. Beispielsweise lässt sich damit die Löslichkeit von CO_2 aus der überstehenden Luft in Wasser berechnen.

Beispiel 6.21

Um den Verteilungskoeffizienten von Schwefel bei 25°C zwischen den Lösemitteln Benzol (Phase 1) und Tetrachlormethan (Phase 2) zu ermitteln, wird der Schwefel im eingestellten Verteilungsgleichgewicht in beiden Phasen analytisch bestimmt. Dabei ergibt sich, dass 70 ml der Lösung in Benzol 182 mg Schwefel enthalten und 200 ml der Lösung in Tetrachlormethan 391 mg Schwefel. Berechnen Sie den Verteilungskoeffizienten für Benzol/Tetrachlormethan?

Gesucht: K

Gegeben: $V_{L,1}$, $m_{L,1}$, $V_{L,2}$, $m_{L,2}$

Lösung:

Für Phase 1 (Benzol) gilt:

$$c_1(\text{S}) = \frac{n_1(\text{S})}{V_{L,1}} = \frac{m_1(\text{S})}{V_{L,1} \cdot M(\text{S})} = \frac{0,182 \text{ g}}{0,070 \text{ l} \cdot 32,065 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,081 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

Für Phase 2 (Tetrachlormethan) gilt:

$$c_2(\text{S}) = \frac{n_2(\text{S})}{V_{L,2}} = \frac{m_2(\text{S})}{V_{L,2} \cdot M(\text{S})} = \frac{0,391 \text{ g}}{0,200 \text{ l} \cdot 32,065 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,061 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

Und damit ist nach Gl. (6.59):

$$\frac{c_1(\text{S})}{c_2(\text{S})} = K = \frac{0,081 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}}{0,061 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}} = 1,328$$

Ergebnis:

Der Verteilungskoeffizient von Schwefel für die beiden Phasen Benzol/Tetrachlormethan beträgt 1,328.

Anmerkung: Da es sich in beiden Phasen um gelösten Schwefel handelt und dadurch die molare Masse in den vorstehenden Gleichungen identisch ist, führt die Division der beiden Massenkonzentrationen zum selben Ergebnis. Geringfügige Unterschiede entstehen hier nur durch die Rundungen.

6.6 Übungsaufgaben

6.6-1 2 mol PCl_5 werden in einem luftleeren Reaktionsgefäß mit einem Volumen von 2 l auf 250 °C erhitzt. Eine anschließende Analyse ergibt, dass dabei 18,4 % der Stoffmenge des PCl_5 in PCl_3 und Cl_2 zerfallen sind. Wie groß ist für diese Zerfallsreaktion die Gleichgewichtskonstante?

6.6-2 Die Veresterung von Essigsäure mit Ethanol zu Ethylethanoat (auch Essigsäureethylester oder Ethylacetat) verläuft nach folgender Gleichung:



a) Berechnen Sie den relativen Umsatz der Essigsäure, wenn bei dieser Reaktion 1,3 mol Ethanol und 0,5 mol Essigsäure eingesetzt werden. Die Gleichgewichtskonstante beträgt hierbei $K_c = 4$, und das Gesamtvolumen soll bei dieser Reaktion konstant bleiben.

b) Wie groß ist der relative Umsatz, wenn bei der unter a) angegebenen Veresterung die Stoffmenge von Ethanol verdoppelt wird?

6.6-3 Die Ionenstärke einer wässrigen Lösung des Salzes Calciumchlorid beträgt $I = 0,15 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Geben Sie an, welchen Wert dabei die Stoffmengenkonzentration c (CaCl_2) hat.

6.6-4 Eine wässrige Lösung hat einen pH -Wert von 3,78. Berechnen Sie die Konzentrationen c (H_3O^+) und c (OH^-), wenn $\text{p}K_w = 14,26$ ist.

6.6-5 In einer wässrigen Lösung von Natriumchlorid mit der Stoffmengenkonzentration c (NaCl) = $0,05 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ hat das stöchiometrische Ionenprodukt des Wassers den Wert $K_w = 10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^2$. Wie groß ist dabei das thermodynamische Ionenprodukt K_w^a ?

6.6-6 Die nachfolgenden Volumina einer Salpetersäurelösung werden in einen 100 ml-Messkolben pipettiert und mit Wasser bis zur Messmarke aufgefüllt. Welchen pH -Wert haben die hergestellten Lösungen?

a) 5 ml von c_0 (HNO_3) = $0,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

b) 1,5 ml von β_0 (HNO_3) = $30 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$

c) 0,1 ml von w_{rel} (HNO_3) = 20 % mit $\rho_{\text{L},20}$ (HNO_3) = $1,115 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$

- 6.6-7** Eine schwache Säure der allgemeinen Form HY wird in Wasser gelöst. Die Ausgangskonzentration beträgt dabei $c_0(\text{HY}) = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ mit einem pH -Wert von 3,2. Wie groß ist der Protolysegrad α in Prozent?
- 6.6-8** 150 ml wässrige Lösung enthalten bei 25°C Ammoniumbromid der Ausgangsmasse $m_0(\text{NH}_4\text{Br}) = 225 \text{ mg}$. Berechnen Sie $c(\text{OH}^-)$, wenn für das Ammonium $\text{p}K_{\text{S}} = 9,25$ und für die Lösung $\text{p}K_{\text{W}} = 14,00$ gilt.
- 6.6-9** Die Ausgangskonzentration einer wässrigen Lösung des Salzes Kaliumcyanid beträgt $c_0(\text{KCN}) = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Geben Sie die Basekonstante des Anions CN^- an, wenn der relative Protolysegrad $\alpha_{\text{rel}} = 5\%$ ist.
- 6.6-10** Wie groß sind die Säurekonstante der Essigsäure und der pH -Wert ihrer wässrigen Lösung, wenn $c_0(\text{HAc}) = 0,15 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ist und der protolytische Umsatz 1,2 % ausmacht?
- 6.6-11** Welchen Wert hat in einer wässrigen Lösung von Salpetriger Säure die Konzentration der Hydroxidionen, wenn die Ausgangskonzentration der Säure $0,025 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ und der K_{S} -Wert $4,47 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (!) betragen? In der Lösung ist $\text{p}K_{\text{W}} = 14,00$.
- 6.6-12** 200 ml einer wässrigen Lösung von Aluminiumchlorid enthalten eine Masse von 750 mg dieser Verbindung. Welcher pH -Wert hat sich dabei eingestellt, wenn die Säurekonstante des bei dem Lösevorgang entstandenen Hexaquaaluminiumions $1,41 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ist?
- 6.6-13** Ein Volumen von 70 ml wässriger Essigsäurelösung mit dem Säureexponenten 4,75 und der Konzentration $0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ wird mit 30 ml Salzsäure der Konzentration $0,001 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ vermischt. Berechnen Sie für die entstandene Mischung den pH -Wert unter der Voraussetzung, dass sich die Einzelvolumina additiv verhalten.
- 6.6-14** 100 ml einer wässrigen Lösung enthalten eine Mischung der beiden Verbindungen Ammoniak ($\text{p}K_{\text{B}} = 4,75$) mit $c_0(\text{NH}_3) = 0,04 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ und Natriumcyanid ($\text{p}K_{\text{B}} = 4,60$) mit $c_0(\text{NaCN}) = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Wie groß ist der pH -Wert der Mischung, wenn $\text{p}K_{\text{W}} = 14,00$ ist?
- 6.6-15** Eine wässrige Lösung enthält in 250 ml 300 mg NaHSO_4 . Welchen pH -Wert hat diese Lösung, wenn für HSO_4^- der $\text{p}K_{\text{S}}$ -Wert 1,96 beträgt?
- 6.6-16** Berechnen Sie den pH -Wert der Mischung, wenn 50 ml einer wässrigen Ammoniaklösung mit $c_0(\text{NH}_3) = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ und 2,5 ml einer Salzsäurelösung mit $c_0(\text{HCl}) = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ zusammengegeben werden. Für den K_{S} -Wert von NH_4^+ gilt $5,62 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, und das Gesamtvolumen ist die Summe der Einzelvolumina.

- 6.6-17** Ein Volumen von 250 ml einer Phosphorsäurelösung mit einer Konzentration von $c_0(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ soll mit Natronlauge zweistufig neutralisiert werden. Die Säureexponenten der dreiwertigen Phosphorsäure sind $pK_{S,1} = 2,16$, $pK_{S,2} = 7,21$ und $pK_{S,3} = 12,32$.
- Wie viel ml Natronlauge mit $c(\text{NaOH}) = 0,4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ müssen dabei zugegeben werden?
 - Welcher pH - Wert stellt sich nach erfolgter Neutralisation unter der Annahme ein, dass die Volumina additiv sind?
 - Welcher pH - Wert resultiert, wenn die Phosphorsäurelösung einstufig neutralisiert wird?
- 6.6-18** 100 ml Natronlauge enthalten 4 g Natriumhydroxid. Zu dieser Lösung werden 10 ml 20 %ige Salzsäure mit $\rho_{L,20}(\text{HCl}) = 1,098 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$ gegeben. Wie groß ist der pH - Wert der neuen Lösung, wenn $pK_{\text{W}} = 14,17$ ist und die Volumina additiv sind?
- 6.6-19** Berechnen Sie für eine wässrige Lösung von Schwefelsäure mit der Konzentration $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ den pH - Wert, wenn für die mittelstarke Säure HSO_4^- der $pK_{S,2}$ - Wert 1,92 beträgt.
- 6.6-20** Zur Herstellung einer Pufferlösung werden 100 ml Essigsäurelösung der Konzentration $c_0(\text{HAc}) = 4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ mit Wasser auf ein Volumen von ca. 400 ml verdünnt und anschließend 40 ml Natronlauge der Konzentration $c_0(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ zugesetzt. Die Lösung wird dann auf genau 500 ml aufgefüllt. Welcher pH - Wert liegt vor, wenn zu 50 ml dieser Pufferlösung 8 ml einer Salzsäure mit $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ gegeben werden? Die Säurekonstante der Essigsäure beträgt $1,32 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, und die Volumina sollen sich dabei stets additiv verhalten.
- 6.6-21** Eine wässrige Lösung von Methansäure (Ameisensäure) hat die Konzentration $c_0(\text{HCOOH}) = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Von dieser Lösung wird ein Volumen von 50 ml entnommen und dann mit 20 ml einer Natronlauge der Konzentration $c_0(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ versetzt. Welchen Wert hat die stöchiometrische Säurekonstante der Methansäure, wenn der pH - Wert der gebildeten Lösung 3,58 beträgt und das Gesamtvolumen die Summe der Einzelvolumina ist?
- 6.6-22** 75 ml einer Lösung von 420 mg der Verbindung NaHS in Wasser werden mit 15,0 ml einer Natronlauge mit $c_0(\text{NaOH}) = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ versetzt. Berechnen Sie den pH - Wert der entstandenen Lösung, wenn für H_2S die beiden Säureexponenten $pK_{S,1} = 6,92$ und $pK_{S,2} = 12,92$ sowie für die Lösung $pK_{\text{W}} = 14,00$ gelten. Die beiden Volumina sollen sich dabei additiv verhalten.

- 6.6-23** Wie viel ml Salzsäure mit $c_0(\text{HCl}) = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ müssen zu 100 ml einer Natriumacetatlösung mit $c_0(\text{NaAc}) = 2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ gegeben werden, damit eine Pufferlösung mit einem pH -Wert von 4,54 entsteht? Der Baseexponent von Ac^- beträgt 9,25 und der $\text{p}K_{\text{W}}$ -Wert ist 14,00. Das Reaktionsvolumen ergibt sich als Summe der Einzelvolumina.
- 6.6-24** Zu 150 ml einer wässrigen Lösung von Natriumcarbonat mit der Konzentration $c_0(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ werden 50 ml Salzsäurelösung mit der Konzentration $c_0(\text{HCl}) = 1,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ gegeben. Wie groß ist danach der pH -Wert? Für die zweiwertige Kohlensäure gelten die Säurekonstanten $K_{\text{S},1} = 3,02 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ und $K_{\text{S},2} = 3,98 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Die Volumina sollen dabei additiv sein.
- 6.6-25** 100 ml einer Lösung der Säure HY in Wasser enthalten 0,001 mol dieser Säure. Durch Zugabe von Kalilauge mit $c(\text{KOH}) = 0,025 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ wird diese Säure zu a) 30 %, b) 50 % und c) 70 % neutralisiert. Welcher pH -Wert hat sich jeweils nach der Neutralisation eingestellt, wenn die Säurekonstante $K_{\text{S}} = 6,31 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ beträgt und die einzelnen Volumina additiv sind?
- 6.6-26** Die stöchiometrische Säurekonstante der schwachen Essigsäure hat den Wert $1,78 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Wie groß ist die thermodynamische Säurekonstante bei der Konzentration $c_0(\text{HAc}) = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
- in einer wässrigen Lösung?
 - in einer wässrigen Lösung von Natriumsulfat mit der Ausgangskonzentration $c_0(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,02 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$?
- 6.6-27** Ein Volumen von 600 ml einer wässrigen Lösung von 445 mg Calciumhydroxid soll neutralisiert werden. Wie viel ml einer 15 %igen Salzsäure der Dichte $\rho_{\text{L},20}(\text{HCl}) = 1,073 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$ sind dafür erforderlich?
- 6.6-28** In einer wässrigen Analysenlösung soll der Gehalt an Ammoniak durch Titration mit einer Salzsäure-Maßlösung ermittelt werden. Am Äquivalenzpunkt ist die Konzentration von Ammoniumchlorid $0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Berechnen Sie, welcher pH -Wert zugleich vorliegt, wenn die Basekonstante für Ammoniak $1,78 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ beträgt und für das Ionenprodukt des Wassers der Wert $1 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$ gilt. Das Endvolumen ergibt sich als Summe der Einzelvolumina.
- 6.6-29** Eine wässrige Lösung enthält in 500 ml eine Masse von 70 mg Ammoniumacetat. Wie groß ist der pH -Wert dieser Lösung, wenn für die Säurekonstante von NH_4^+ der Wert $K_{\text{S}} = 5,62 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ gilt und für die Säurekonstante von HAc $K_{\text{S}} = 1,78 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ist? Das Ionenprodukt des Wassers beträgt dabei $K_{\text{W}} = 1 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$.

- 6.6-30** In einem Volumen von 200 ml einer wässrigen Lösung sind 6,5 g Ethandisäure (Oxalsäure, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) gelöst. Wie viel g festes Natriumhydroxid müssen zugefügt werden, damit die Lösung neutralisiert wird? Und welcher pH - Wert liegt dann vor, wenn die Basekonstante von $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ den Wert $1,62 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ hat und $pK_{\text{W}} = 14,00$ ist? Die Änderung des Volumens durch die Feststoffzugabe bleibt unberücksichtigt.
- 6.6-31** Berechnen Sie für eine ammoniakalische Lösung von CuSO_4 das Verhältnis der Konzentrationen von $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$ und $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$, wenn die Ammoniakkonzentration a) $0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ und b) $1,00 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ist. Es gilt: $pK_{\text{B},1} = 4,13$, $pK_{\text{B},2} = 3,48$, $pK_{\text{B},3} = 2,87$ und $pK_{\text{B},4} = 2,11$.
- 6.6-32** Das Kation Cd^{2+} bildet mit dem Anion CN^- als Ligand in insgesamt 4 Stufen Komplexe. In einer wässrigen Lösung sind die Totalkonzentrationen $c_{\text{tot}}(\text{Cd}^{2+}) = 0,0001 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ und $c_{\text{tot}}(\text{CN}^-) = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Wie groß sind $c(\text{Cd}^{2+})$ und $c([\text{Cd}(\text{CN})_3]^-)$, wenn dabei für die Komplexe gilt: $pK_{\text{B},1} = 6,01$, $pK_{\text{B},2} = 5,11$, $pK_{\text{B},3} = 4,53$ und $pK_{\text{B},4} = 2,27$?
- 6.6-33** Eine wässrige Lösung des Salzes Silbernitrat mit einer Gesamtkonzentration von $0,15 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ soll mit einer Ammoniaklösung versetzt werden, bis $c(\text{NH}_3) = 0,15 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ist. Wie groß ist die addierte Konzentration von Ammoniak, wenn die Stabilitätskonstanten der Ammin Komplexe des Silbers $K_{\text{B},1} = 1,58 \cdot 10^3 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$ und $K_{\text{B},2} = 6,31 \cdot 10^3 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$ sind?
- 6.6-34** 500 ml einer wässrigen Iodlösung enthalten 130 mg Iod. Wie viele Milligramm des Halogens bleiben in der wässrigen Phase zurück, wenn die Lösung bei 20°C
- einmal mit 50 ml Tetrachlormethan ausgeschüttelt wird?
 - zweimal mit je 25 ml Tetrachlormethan ausgeschüttelt wird?
- Der Verteilungskoeffizient für Tetrachlormethan/Wasser beträgt 80.
- (Die Extraktion einer Phase mit einer zweiten Phase kann z.B. durch kräftiges Durchschütteln der beiden Phasen in einem Scheidetrichter erfolgen. Diese Vorgehensweise wird als „Ausschütteln“ bezeichnet.)
- 6.6-35** 400 ml einer Lösung von Schwefel in Tetrachlormethan enthalten nach dreimaligem Ausschütteln mit je 50 ml Benzol noch 403,7 mg Schwefel. Wie viel mg haben ursprünglich in der Lösung vorgelegen, wenn der Verteilungskoeffizient für Benzol/Tetrachlormethan 1,328 ist?

7 Heterogene wässrige Systeme

Bei einer heterogenen chemischen Reaktion befinden sich die Reaktionsteilnehmer in unterschiedlichen Phasen. Dabei kann es sich dann z.B. um das *heterogene Gleichgewicht* zwischen einem Gas und einem festen Stoff oder zwischen einer Lösung und einem festen Stoff handeln. In der chemischen Praxis haben die wässrigen Systeme eine große Bedeutung.

7.1 Löslichkeitsprodukt

Hierbei geht es generell um Salze, die sich in Wasser mehr oder weniger schwer lösen. Fügt man z.B. zu festem Silberchlorid Wasser hinzu, so geht das Silberchlorid zu einem geringen Teil in Lösung, indem aus dem Feststoff Kationen und Anionen (hydratisiert, s. Kap. 6.4) in die wässrige Phase diffundieren. Dafür lautet die Auflösungsgleichung:



Der Index *s* steht für das englische Wort „solid“ (fest). Auf diese Weise geht das Silberchlorid solange in Lösung, bis der Maximalwert der Auflösung erreicht ist. Die Lösung wird dann als *gesättigte* Lösung bezeichnet, in der ein heterogenes Gleichgewicht zwischen dem festen Silberchlorid, hier allgemein Bodenkörper genannt, und seiner Lösung besteht. In diesem *Lösegleichgewicht* ist pro Zeiteinheit die Anzahl der aus dem Kristallgitter des Silberchlorids in Lösung gehenden Ionenpaare genauso groß wie die Anzahl der sich aus der Lösung als festes Silberchlorid wieder abscheidenden Ionenpaare. In dem dynamischen Gleichgewicht bleibt damit der gelöste Anteil des Silberchlorids konstant.

Wendet man auf die gesättigte Lösung das Massenwirkungsgesetz an, so erhält man das Löslichkeitsprodukt K_L von Silberchlorid. Bei einer Temperatur von 20 °C gilt:

$$K_L = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-) = 10^{-10} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$$

Dabei sind $c(\text{Ag}^+)$ und $c(\text{Cl}^-)$ die entsprechenden Sättigungskonzentrationen. Das AgCl selbst erscheint in dieser Gleichung als ein reiner Feststoff nicht mehr.

Das Löslichkeitsprodukt eines Salzes ist ein Maß für seine Löslichkeit in Wasser, wobei es bei unterschiedlichen Salzen verschieden groß ist. Als eine Gleichgewichtskonstante ist das Löslichkeitsprodukt noch von der Temperatur abhängig, gewöhnlich nimmt es mit steigender Temperatur zu.

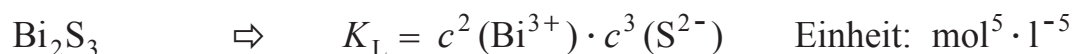
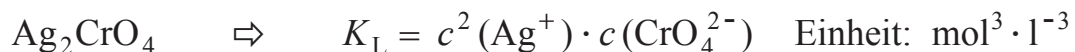
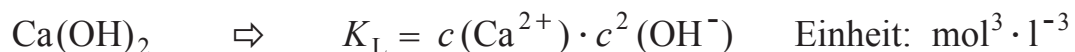
Für ein Salz mit der allgemeinen Formel A_mB_n lautet es:

$$K_L = c^m(\text{A}^{n+}) \cdot c^n(\text{B}^{m-}) \quad (7.1)$$

Das gelöste Salz ist praktisch vollständig dissoziiert. Wie sich bereits im Fall des Silberchlorids gezeigt hat, können die Löslichkeitsprodukte der verschiedenen Salze häufig sehr kleine Zahlenwerte annehmen. Aus diesem Grund wird definiert:

$$pK_L = -\lg K_L \quad (7.2)$$

Die Anwendung von Gl. (7.1) soll an den nachfolgenden drei Beispielen verdeutlicht werden.



Direkt vergleichen lassen sich nur die Löslichkeitsprodukte von Salzen, die in einem identischen Formeltyp vorliegen (AB , AB_2 , A_2B_3 usw.), also bei gleicher Einheit von K_L . Dabei ist ein Salz umso schwerer löslich, je kleiner sein Löslichkeitsprodukt ist. In der Tabelle 7.1 sind die pK_L -Werte einiger schwer löslicher Salze bei 25 °C aufgeführt. Bei in Wasser leicht löslichen Salzen wie z.B. NaCl, Na_2SO_4 , NH_4Ac , CuSO_4 u.a.m. ist das Löslichkeitsprodukt so groß, dass sie meistens vollständig dissoziiert sind.

Tabelle 7.1 pK_L - Werte einiger Salze bei 25 °C

| Salz | pK_L | Salz | pK_L | Salz | pK_L |
|-------------------|--------|----------------------------------|--------|---------------------|--------|
| CuBr | 7,42 | MgCO ₃ | 4,52 | Fe(OH) ₂ | 14,70 |
| PbF ₂ | 7,60 | CaCO ₃ | 8,30 | Ni(OH) ₂ | 16,52 |
| MgF ₂ | 8,22 | Ag ₂ CO ₃ | 11,22 | Cr(OH) ₃ | 30,15 |
| AgCl | 9,70 | PbCO ₃ | 13,52 | Fe(OH) ₃ | 37,30 |
| AgBr | 12,30 | BaCrO ₄ | 10,12 | FeS | 18,40 |
| AgI | 16,10 | Ag ₂ CrO ₄ | 11,40 | ZnS | 24 |
| CaSO ₄ | 4,70 | PbCrO ₄ | 13,70 | PbS | 27,52 |
| PbSO ₄ | 7,70 | Ca(OH) ₂ | 5,40 | CuS | 44,10 |
| BaSO ₄ | 9 | Mg(OH) ₂ | 12 | HgS | 53,70 |

Das *stöchiometrische Löslichkeitsprodukt* K_L hängt außer von der Temperatur weiterhin noch von der Ionenstärke der Lösung und damit von der Konzentration ab. Dagegen ist das *thermodynamische Löslichkeitsprodukt* K_L^a von der Konzentration unabhängig. Für ein allgemeines Salz $A_m B_n$ gilt:

$$K_L^a = a^m (A^{n+}) \cdot a^n (B^{m-})$$

Da aber die Ionenkonzentrationen bei schwer löslichen Salzen größtenteils sehr gering sind, weichen bei der Lösung eines reinen schwer löslichen Stoffes Aktivität und Konzentration nicht sehr voneinander ab. Für praktische Zwecke kann bei Berechnungen das stöchiometrische Löslichkeitsprodukt verwendet werden, wenn Ladung und Konzentration von Fremdionen der Lösung nicht zu groß sind.

Beispiel 7.1

250 ml einer wässrigen Lösung enthalten 265 mg Natriumcarbonat. Welche Masse an festem Silbernitrat kann maximal zu dieser Lösung zugefügt werden, ohne dass festes Silbercarbonat gebildet wird? Für das Silbercarbonat gilt $pK_L = 11,28$. Die Protolyse der Carbonationen wird dabei vernachlässigt.

Gesucht: $m(\text{AgNO}_3)$

Gegeben: V_L , $m(\text{Na}_2\text{CO}_3)$, pK_L

Lösung:

Mit $n(\text{CO}_3^{2-}) = n(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ gilt:

$$\begin{aligned} c(\text{CO}_3^{2-}) = c(\text{Na}_2\text{CO}_3) &= \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{V_L \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3)} \\ &= \frac{0,265 \text{ g}}{0,250 \text{ l} \cdot 105,9885 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \end{aligned}$$

Durch die Zugabe des festen Silberchlorids wird das vorliegende Volumen, wie das Endergebnis zeigen wird, quasi nicht verändert. Das Löslichkeitsprodukt von Silbercarbonat lautet:

$$K_L = c^2(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{CO}_3^{2-}) \quad \Leftrightarrow \quad c(\text{Ag}^+) = \sqrt{\frac{K_L}{c(\text{CO}_3^{2-})}}$$

$$c(\text{Ag}^+) = \sqrt{\frac{10^{-11,28} \text{ mol}^3 \cdot \text{l}^{-3}}{10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}}} = 10^{-4,64} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

Mit $n(\text{AgNO}_3) = n(\text{Ag}^+)$ folgt dann:

$$\begin{aligned} n(\text{AgNO}_3) &= \frac{m(\text{AgNO}_3)}{M(\text{AgNO}_3)} = V_L \cdot c(\text{AgNO}_3) \\ \Leftrightarrow \quad m(\text{AgNO}_3) &= V_L \cdot c(\text{AgNO}_3) \cdot M(\text{AgNO}_3) \\ &= 0,250 \text{ l} \cdot 10^{-4,64} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot 169,8731 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 0,9729 \text{ mg} \end{aligned}$$

Ergebnis:

Es können 0,9729 mg Silbernitrat zur Lösung zugefügt werden.

Beispiel 7.2

150 ml einer gesättigten wässrigen Lösung enthalten 130 mg Calciumhydroxid.

- Wie groß ist das Löslichkeitsprodukt von Calciumhydroxid?
- Welche Masse des Salzes ist in diesem Volumen bei $\text{pH} = 12$ gelöst, wenn für die Lösung $\text{p}K_{\text{W}} = 14,00$ ist und die Temperatur konstant bleibt?

Gesucht: a) K_L b) $m_2(\text{Ca}(\text{OH})_2)$

Gegeben: a) V_L , $m_1(\text{Ca}(\text{OH})_2)$ b) jetzt K_L , pH , pK_W , $M(\text{Ca}(\text{OH})_2)$

Lösung:

a) Das gelöste $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ist vollständig dissoziiert.



Dafür gelten die beiden Stoffmengenrelationen:

$$\frac{n_R(\text{Ca}(\text{OH})_2)}{n_P(\text{Ca}^{2+})} = \frac{1}{1} \quad \Leftrightarrow \quad n_P(\text{Ca}^{2+}) = n_R(\text{Ca}(\text{OH})_2) = n(\text{Ca}^{2+})$$

$$\frac{n_R(\text{Ca}(\text{OH})_2)}{n_P(\text{OH}^-)} = \frac{1}{2} \quad \Leftrightarrow \quad n_P(\text{OH}^-) = 2 n_R(\text{Ca}(\text{OH})_2) = n(\text{OH}^-)$$

Und damit:

$$\begin{aligned} n(\text{Ca}^{2+}) = n_R(\text{Ca}(\text{OH})_2) &= \frac{m_{1,R}(\text{Ca}(\text{OH})_2)}{M(\text{Ca}(\text{OH})_2)} \\ &= \frac{0,130 \text{ g}}{74,093 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 10^{-2,76} \text{ mol} \end{aligned}$$

$$n(\text{OH}^-) = 2 \cdot 10^{-2,76} \text{ mol} = 10^{-2,46} \text{ mol}$$

Für die Konzentrationen folgt:

$$c(\text{Ca}^{2+}) = \frac{10^{-2,76} \text{ mol}}{0,150 \text{ l}} = 10^{-1,94} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$c(\text{OH}^-) = \frac{10^{-2,46} \text{ mol}}{0,150 \text{ l}} = 10^{-1,64} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

Das gesuchte Löslichkeitsprodukt ist dann:

$$K_L = c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c^2(\text{OH}^-) = 10^{-5,22} \text{ mol}^3 \cdot \text{l}^{-3} = 6,03 \cdot 10^{-6} \text{ mol}^3 \cdot \text{l}^{-3}$$

b) Bei $pH = 12$ gilt: $pOH = pK_w - pH = 14 - 12 = 2$

Damit lässt sich aus dem Löslichkeitsprodukt die bei dieser Temperatur maximal mögliche Konzentration $c(\text{Ca}^{2+})$ berechnen.

$$c(\text{Ca}^{2+}) = \frac{K_L}{c^2(\text{OH}^-)} = \frac{10^{-5,22} \text{ mol}^3 \cdot \text{l}^{-3}}{(10^{-2})^2 \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}} = 10^{-1,22} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

Die berechnete Konzentration entspricht der Stoffmenge:

$$n(\text{Ca}^{2+}) = V_L \cdot c(\text{Ca}^{2+}) = 0,150 \text{ l} \cdot 10^{-1,22} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} = 10^{-2,04} \text{ mol}$$

In der gesättigten Lösung muss gelten:

$$n(\text{Ca}(\text{OH})_2) = n(\text{Ca}^{2+}) = 10^{-2,04} \text{ mol}$$

Und mit $M(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 74,093 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ergibt sich dann:

$$m_2(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 676 \text{ mg}$$

Ergebnis:

- Das Löslichkeitsprodukt von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ beträgt $K_L = 6,03 \cdot 10^{-6} \text{ mol}^3 \cdot \text{l}^{-3}$.
- Die bei $pH = 12$ gelöste Masse ist $m_2(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 676 \text{ mg}$.

7.2 Löslichkeit

Die Löslichkeit der Verbindung Silberchlorid in Wasser lässt sich aus dem für die jeweilige Temperatur geltenden Löslichkeitsprodukt berechnen. Wenn man den gelösten Anteil von AgCl , also seine Löslichkeit L , unabhängig von den in Lösung vorliegenden Ionen, mit der fiktiven Konzentration $c(\text{AgCl}_{\text{gelöst}})$ bezeichnet, so gilt gemäß der Auflösungsgleichung:

$$c(\text{AgCl}_{\text{gelöst}}) = c(\text{Ag}^+) = c(\text{Cl}^-) = L$$

Die Löslichkeit beschreibt damit den Anteil der Verbindung, der maximal in Lösung geht, indem er dissoziiert. Mit $K_L = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-)$ folgt für Silberchlorid:

$$L^2 = K_L \quad \Leftrightarrow \quad L = \sqrt{K_L}$$

Die Löslichkeit eines Salzes gibt an, welche Stoffmenge der gesamten Verbindung in 1 l einer wässrigen Lösung bei der gegebenen Temperatur höchstens enthalten sein kann.

Für ein Salz mit der allgemeinen Formel $A_m B_n$ ergibt sich dabei die Löslichkeit aus der Gleichung:

$$L = \sqrt[m+n]{\frac{K_L}{m^m \cdot n^n}} \quad (7.3)$$

So ist z.B. bei $PbCl_2$:

$$c(Pb^{2+}) = c(PbCl_{2, \text{gelöst}}) = L$$

$$c(Cl^-) = 2 c(PbCl_{2, \text{gelöst}}) = 2 L$$

Mit $K_L = c(Pb^{2+}) \cdot c^2(Cl^-)$ folgt daher:

$$K_L = L \cdot (2 L)^2 = 4 L^3 \quad \Leftrightarrow \quad L = \sqrt[3]{\frac{K_L}{4}}$$

Diesen Ausdruck erhält man auch nach Gl. (7.3). Die Löslichkeit hat die Dimension einer Stoffmengenkonzentration, wodurch sich mit Gl. (5.6) die entsprechende Massenkonzentration ergibt. Weiterhin lässt sich die Löslichkeit durch einen gleichionigen Zusatz zur Lösung verringern, weil damit die Sättigungskonzentration insgesamt kleiner wird.

Bei einem schwer löslichen Salz ist seine Löslichkeit in der Lösung anderer leicht löslicher Salze, die aber keine Ionen des schwer löslichen Salzes enthalten, im Allgemeinen größer als in reinem Wasser. So gilt z.B. für $AgCl$:

$$\begin{aligned} K_L^a &= a(Ag^+) \cdot a(Cl^-) \\ &= f(Ag^+) \cdot f(Cl^-) \cdot c(Ag^+) \cdot c(Cl^-) = f(Ag^+) \cdot f(Cl^-) \cdot K_L \end{aligned}$$

Da K_L^a eine wirkliche Konstante ist und die Aktivitätskoeffizienten mit wachsender Ionenstärke zumeist kleiner werden, muss nach dieser Gleichung K_L und damit auch die Löslichkeit mit der Ionenstärke der gesamten Lösung zunehmen.

Beispiel 7.3

Wie groß ist die Löslichkeit von AgCl, wenn $K_L = 1,20 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$ beträgt,

a) in reinem Wasser?

b) in einer wässrigen Lösung von Chlorid mit $c(\text{Cl}^-) = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$?

Gesucht: L (in Wasser) , L (in Chloridlösung)

Gegeben: K_L , $c(\text{Cl}^-)$

Lösung:

a) Nach Gl. (7.3) gilt für Silberchlorid:

$$L = \sqrt[1+1]{\frac{1,20 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}}{1^1 \cdot 1^1}} = 10^{-4,96} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} = 1,10 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

Dies entspricht einer Massenkonzentration von $1,57 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$.

b) Bei der Chloridlösung ergibt Gl. (7.1):

$$\begin{aligned} L = c(\text{Ag}^+) &= \frac{K_L}{c(\text{Cl}^-)} \\ &= \frac{1,20 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}}{10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}} = 1,20 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \end{aligned}$$

Ergebnis:

Die Löslichkeit von AgCl a) in reinem Wasser beträgt $1,10 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ und b) in der Chloridlösung $1,20 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

Beispiel 7.4

Das Gesamtvolumen von 1 l eines wässrigen Systems enthält 100 mg an ungelöstem $\text{Cr}(\text{OH})_3$ als sogenannten Bodenkörper und $1,2 \cdot 10^{-8} \text{ mol}$ von in der wässrigen Phase gelöstem $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Berechnen Sie daraus das Löslichkeitsprodukt des Chromsalzes.

Gesucht: K_L

Gegeben: L

Lösung:

Die Lösung steht im Gleichgewicht mit dem Feststoff und ist deswegen gesättigt. Da die Masse an Feststoff nur 100 mg beträgt, kann als Lösungsvolumen 1 l angenommen werden. Nach Gl. (7.3) gilt dann für $\text{Cr}(\text{OH})_3$:

$$L = 4 \sqrt[4]{\frac{K_L}{27}} \quad \Leftrightarrow \quad K_L = 27 \cdot L^4$$

Und damit:

$$K_L = 27 \cdot (1,2 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1})^4 = 5,60 \cdot 10^{-31} \text{ mol}^4 \cdot \text{l}^{-4}$$

Ergebnis:

Das Löslichkeitsprodukt von $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ist $K_L = 5,60 \cdot 10^{-31} \text{ mol}^4 \cdot \text{l}^{-4}$.

Beispiel 7.5

Eine Mischung von 50 mg CaCO_3 und 50 mg BaCO_3 wird mit Wasser auf ein Gesamtvolumen von 500 ml aufgefüllt. Welchen Wert haben in der überstehenden Lösung $c(\text{Ca}^{2+})$, $c(\text{Ba}^{2+})$ und $c(\text{CO}_3^{2-})$, wenn für CaCO_3 $pK_{L,1} = 8,30$ und für BaCO_3 $pK_{L,2} = 8,70$ sind?

Gesucht: $c(\text{Ca}^{2+})$, $c(\text{Ba}^{2+})$, $c(\text{CO}_3^{2-})$

Gegeben: $pK_{L,1}$, $pK_{L,2}$

Lösung:

Die überstehende Lösung ist mit beiden Salzen gesättigt, und ihr Volumen beträgt wegen der geringen Masse an Feststoff 500 ml. Zur weiteren Lösung der Aufgabe werden 3 Bestimmungsgleichungen herangezogen.

- 1.) $K_{L,1} = c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c(\text{CO}_3^{2-})$
- 2.) $K_{L,2} = c(\text{Ba}^{2+}) \cdot c(\text{CO}_3^{2-})$
- 3.) $c(\text{CO}_3^{2-}) = c(\text{Ca}^{2+}) + c(\text{Ba}^{2+})$

Zunächst wird die 3. Bestimmungsgleichung nach $c(\text{Ba}^{2+})$ aufgelöst. Anschließend wird dann in die damit entstandene weitere Gleichung die 1. Bestimmungsgleichung eingesetzt.

$$c(\text{Ba}^{2+}) = c(\text{CO}_3^{2-}) - \frac{K_{L,1}}{c(\text{CO}_3^{2-})}$$

Mit der 2. Bestimmungsgleichung folgt daraus:

$$\frac{K_{L,2}}{c(\text{CO}_3^{2-})} = c(\text{CO}_3^{2-}) - \frac{K_{L,1}}{c(\text{CO}_3^{2-})}$$

Diese Gleichung wird mit $c(\text{CO}_3^{2-})$ multipliziert.

$$\begin{aligned} K_{L,2} &= c^2(\text{CO}_3^{2-}) - K_{L,1} & \Leftrightarrow & \quad c(\text{CO}_3^{2-}) = \sqrt{K_{L,1} + K_{L,2}} \\ & & & \quad = 10^{-4,08} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \end{aligned}$$

Damit ergibt sich aus den Löslichkeitsprodukten:

$$\begin{aligned} c(\text{Ca}^{2+}) &= \frac{10^{-8,30} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}}{10^{-4,08} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}} = 10^{-4,22} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \\ c(\text{Ba}^{2+}) &= \frac{10^{-8,70} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}}{10^{-4,08} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}} = 10^{-4,62} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \end{aligned}$$

Ergebnis:

Für die überstehende Lösung gelten folgende Konzentrationen:

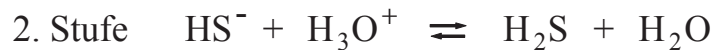
$$\begin{aligned} c(\text{Ca}^{2+}) &= 10^{-4,22} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \quad , \quad c(\text{Ba}^{2+}) = 10^{-4,62} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \\ c(\text{CO}_3^{2-}) &= 10^{-4,08} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \end{aligned}$$

7.2.1 Nebenreaktionen der Anionen

Die Löslichkeit einer Verbindung lässt sich erhöhen, wenn die Ionen des Lösegleichgewichtes daneben noch an anderen Gleichgewichten beteiligt sind. Durch diese *Nebenreaktionen* der gelösten Ionen wird das Löslichkeitsprodukt des jeweiligen Salzes unterschritten, so dass sich erneut Feststoff auflösen kann, bis das entsprechende Löslichkeitsprodukt wieder erreicht ist. Das kann dann unter Umständen bis zur völligen Auflösung des Feststoffes führen. Die Löslichkeit lässt sich daher nur nach Gl. (7.3) berechnen, wenn diese Nebenreaktionen nicht ablaufen können.

Häufig betreffen die Nebenreaktionen Salze, deren Anionen schwache oder mittelstarke Basen darstellen. Die Nebenreaktionen der Anionen sollen am Beispiel des schwer löslichen Bleisulfids erklärt werden, für das bei einer Temperatur von 25 °C $pK_L = 27,52$ ist. Nach dem geltenden Löslichkeitsprodukt geht zunächst äußerst wenig von dem Feststoff PbS in

Form von Pb^{2+} und S^{2-} in Lösung. Wird dann zu der gesättigten Lösung eine starke Säure hinzugegeben, so reagieren die in Lösung befindlichen Anionen in einer Säure-Base-Reaktion in zwei Stufen mit den addierten Oxoniumionen.



Dadurch wird S^{2-} aus dem Lösegleichgewicht entfernt, so dass K_L unterschritten wird. Deswegen muss sich neues PbS auflösen, bis K_L wieder eingestellt ist. Abhängig von der zur Verfügung stehenden Säuremenge kann so die Auflösung durch diese Nebenreaktionen fortschreiten, indem permanent weiteres S^{2-} aus dem Lösegleichgewicht entfernt wird. Die Löslichkeit von PbS ist somit eine Funktion des pH -Wertes.

Die Konzentrationen aller in Lösung vorhandenen Schwefelformen werden in der Totalkonzentration $c_{\text{tot}}(\text{S}^{2-})$ zusammengefasst.

$$c_{\text{tot}}(\text{S}^{2-}) = c(\text{S}^{2-}) + c(\text{HS}^-) + c(\text{H}_2\text{S})$$

Mit den beiden Säurekonstanten der Säure H_2S

$$K_{\text{S},1} = \frac{c(\text{HS}^-) \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{H}_2\text{S})} \quad \text{und} \quad K_{\text{S},2} = \frac{c(\text{S}^{2-}) \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{HS}^-)}$$

ergibt sich nach dem Einsetzen in die Gleichung für $c_{\text{tot}}(\text{S}^{2-})$:

$$c_{\text{tot}}(\text{S}^{2-}) = c(\text{S}^{2-}) + \frac{c(\text{S}^{2-}) \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+)}{K_{\text{S},2}} + \frac{c(\text{S}^{2-}) \cdot c^2(\text{H}_3\text{O}^+)}{K_{\text{S},1} \cdot K_{\text{S},2}}$$

$$= c(\text{S}^{2-}) \cdot \left(1 + \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+)}{K_{\text{S},2}} + \frac{c^2(\text{H}_3\text{O}^+)}{K_{\text{S},1} \cdot K_{\text{S},2}} \right)$$



$$\alpha(\text{H})$$

Der Klammerausdruck in der vorstehenden Gleichung für die Totalkonzentration wird als *Nebenreaktionskoeffizient* $\alpha(\text{H})$ bezeichnet. Der reziproke Wert $1/\alpha(\text{H})$ beschreibt den pH -abhängigen Anteil von S^{2-} an der Totalkonzentration. Aus der Ableitung des Nebenreaktionskoeffizienten folgt dann:

$$c(\text{S}^{2-}) = \frac{c_{\text{tot}}(\text{S}^{2-})}{\alpha(\text{H})}$$

Durch Einsetzen in das Löslichkeitsprodukt ergibt sich so:

$$K_{\text{L}} \cdot \alpha(\text{H}) = c(\text{Pb}^{2+}) \cdot c_{\text{tot}}(\text{S}^{2-})$$

Für jedes schwefelhaltige Teilchen, das in Lösung vorliegt, muss auch stets ein Teilchen Pb^{2+} vorhanden sein. Denn beide sind ja letzten Endes aus einem Teilchen PbS durch Dissoziation im Verhältnis 1 : 1 entstanden. Aus diesem Grund gilt:

$$c(\text{Pb}^{2+}) = c(\text{S}^{2-}) + c(\text{HS}^-) + c(\text{H}_2\text{S}) = c_{\text{tot}}(\text{S}^{2-})$$

Und damit:

$$K_{\text{L}} \cdot \alpha(\text{H}) = c^2(\text{Pb}^{2+})$$

Da die Löslichkeit von PbS genauso groß ist wie die Konzentration der Bleiionen, ergibt sich die pH -abhängige Löslichkeit zu:

$$L = c(\text{Pb}^{2+}) = \sqrt{K_{\text{L}} \cdot \alpha(\text{H})}$$

Im Folgenden sind diese Löslichkeiten von PbS für drei pH -Werte berechnet worden, dabei gilt für die verwendeten Konstanten:

$$\text{p}K_{\text{L}} = 27,52$$

$$\text{p}K_{\text{S},1} = 6,92$$

$$\text{p}K_{\text{S},2} = 12,92$$

$$\text{pH} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \alpha(\text{H}) = 10^{19,84} \quad \Leftrightarrow \quad L = 10^{-3,84} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$\text{pH} = 2 \quad \Leftrightarrow \quad \alpha(\text{H}) = 10^{15,84} \quad \Leftrightarrow \quad L = 10^{-5,84} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$\text{pH} = 4 \quad \Leftrightarrow \quad \alpha(\text{H}) = 10^{11,84} \quad \Leftrightarrow \quad L = 10^{-7,84} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

Damit sind bei $pH = 0$ im Liter immerhin bereits 34,6 mg gelöst, während es ohne einen pH -Einfluss nur 4,16 μg wären. Denn in dem Grenzfall $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ wird $\alpha(\text{H}) = 1$, so dass die Löslichkeit jetzt wieder aus der Gleichung ohne $\alpha(\text{H})$ berechnet werden kann.

Bei einem Salz mit der allgemeinen Formel A_mB_n , dessen Anion B eine Säure-Base Reaktion eingeht, wird die pH -abhängige Löslichkeit aus Gl. (7.4) berechnet.

$$L = {}^{m+n}\sqrt{\frac{K_L \cdot \alpha^n(\text{H})}{m^m \cdot n^n}} \quad (7.4)$$

Die Löslichkeit eines schwer löslichen Salzes wird also bei Säure-Base-Reaktionen der Anionen durch 3 Faktoren bestimmt, und zwar durch

- 1.) das Löslichkeitsprodukt,
- 2.) die Säurestärke der Anionen,
- 3.) die Konzentration $c(\text{H}_3\text{O}^+)$.

Beispiel 7.6

Wie groß ist in einer gesättigten wässrigen Lösung von Magnesiumfluorid bei einem pH -Wert von 1,7 die Konzentration der Fluoridionen, wenn dabei für das Salz MgF_2 $pK_L = 8,22$ und für die Säure HF der Säureexponent 3,14 gilt?

Gesucht: $c(\text{F}^-)$

Gegeben: pK_L , pK_S

Lösung:

Aus der Größe von pK_S lässt sich ersehen (Kap. 6.3.3), dass HF eine mittelstarke Säure ist. Damit ergibt sich die Löslichkeit von MgF_2 aus Gl. (7.4).

$$L = \sqrt[3]{\frac{K_L \cdot \alpha^2(\text{H})}{4}}$$

Der Nebenreaktionskoeffizient lautet in diesem Fall:

$$\alpha(\text{H}) = 1 + \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+)}{K_S} = 1 + \frac{10^{-1,7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}}{10^{-3,14} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}} = 28,54$$

Die Löslichkeit ist dann:

$$L = \sqrt[3]{\frac{10^{-8,22} \text{ mol}^3 \cdot \text{l}^{-3} \cdot 28,54}{4}} = 10^{-2,46} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

Aus der Auflösungsgleichung folgt zunächst: $L = c(\text{Mg}^{2+}) = \frac{1}{2} c_{\text{tot}}(\text{F}^-)$

Mit $c_{\text{tot}}(\text{F}^-) = \alpha(\text{H}) \cdot c(\text{F}^-)$ ergibt sich damit:

$$\begin{aligned} c(\text{F}^-) &= \frac{2L}{\alpha(\text{H})} = \frac{2 \cdot 10^{-2,46} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}}{28,54} \\ &= 10^{-3,61} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} = 2,45 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \end{aligned}$$

Ergebnis:

Die Konzentration der Fluoridionen beträgt $2,45 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

7.2.2 Nebenreaktionen der Kationen

Wenn die Anionen eines schwer löslichen Salzes keine Säure-Base-Reaktionen eingehen, so kann man trotzdem durch die Zugabe eines Komplexbildners zur teilweisen oder sogar vollständigen Auflösung dieses Salzes gelangen. Dabei bilden die in der gesättigten Lösung vorhandenen Kationen des Salzes Komplexe, wodurch dann wieder das Löslichkeitsprodukt unterschritten wird. Diese Nebenreaktionen der Kationen werden am Beispiel des schwer löslichen Silberchlorids erklärt, dessen Anionen quasi keine Basizität aufweisen. Wenn zu einer gesättigten Lösung dieses Salzes Ammoniak hinzugegeben wird, so können die Silberionen damit in zwei Stufen Komplexe bilden. Dabei liegen die Silberionen in der wässrigen Lösung tatsächlich hydratisiert und dadurch ebenfalls komplexiert vor, es handelt sich also bei dieser Komplexbildung eigentlich um eine Ligandenaustauschreaktion (s. Kap.6.4).



Damit werden jetzt Ag^+ -Ionen aus dem Lösegleichgewicht entfernt, so dass K_L wieder unterschritten wird und sich deshalb weiteres AgCl auflösen muss, bis K_L erneut eingestellt ist. Je nach der zugefügten Ammoniakmenge kann dieser Vorgang bis zur völligen Auflösung des Silberchlorids gehen. Die Löslichkeit von AgCl ist daher eine Funktion der Ammoniakkonzentration.

Die Summe der Konzentrationen von allen in Lösung vorliegenden Formen der Silberionen lässt sich durch die Totalkonzentration $c_{\text{tot}}(\text{Ag}^+)$ beschreiben.

$$c_{\text{tot}}(\text{Ag}^+) = c(\text{Ag}^+) + c([\text{AgNH}_3]^+) + c([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+)$$

Mit den beiden Komplexbildungskonstanten

$$K_{\text{B},1} = \frac{c([\text{AgNH}_3]^+)}{c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{NH}_3)} \quad \text{und} \quad K_{\text{B},2} = \frac{c([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+)}{c([\text{AgNH}_3]^+) \cdot c(\text{NH}_3)}$$

ergibt sich nach dem Einsetzen in die Gleichung für $c_{\text{tot}}(\text{Ag}^+)$:

$$\begin{aligned} c_{\text{tot}}(\text{Ag}^+) &= c(\text{Ag}^+) + K_{\text{B},1} \cdot c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{NH}_3) + \\ &\quad K_{\text{B},1} \cdot K_{\text{B},2} \cdot c(\text{Ag}^+) \cdot c^2(\text{NH}_3) \\ &= c(\text{Ag}^+) \cdot (1 + K_{\text{B},1} \cdot c(\text{NH}_3) + K_{\text{B},1} \cdot K_{\text{B},2} \cdot c^2(\text{NH}_3)) \\ &\quad \Downarrow \\ &\quad \alpha(\text{NH}_3) \end{aligned}$$

Der Klammerausdruck in der vorstehenden Gleichung für die Totalkonzentration wird als *Nebenreaktionskoeffizient* $\alpha(\text{NH}_3)$ bezeichnet. Sein reziproker Wert $1/\alpha(\text{NH}_3)$ beschreibt den von der Ammoniakkonzentration abhängigen Anteil von Ag^+ an der Totalkonzentration. Nach Einsetzen von

$$c(\text{Ag}^+) = \frac{c_{\text{tot}}(\text{Ag}^+)}{\alpha(\text{NH}_3)}$$

in das Löslichkeitsprodukt des Silberchlorids folgt:

$$K_L \cdot \alpha(\text{NH}_3) = c_{\text{tot}}(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-)$$

Für jedes silberhaltige Kation, das in der Lösung vorliegt, muss auch ein Chloridanion vorhanden sein, denn beide Teilchen sind aus einem Teilchen Silberchlorid durch Dissoziation im Verhältnis 1 : 1 entstanden. Also muss gelten:

$$c(\text{Cl}^-) = c(\text{Ag}^+) + c([\text{AgNH}_3]^+) + c([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = c_{\text{tot}}(\text{Ag}^+)$$

Und damit auch:

$$K_L \cdot \alpha(\text{NH}_3) = c^2(\text{Cl}^-)$$

Da aber die Löslichkeit von AgCl identisch sein muss mit $c(\text{Cl}^-)$, ergibt sich die von der Ammoniakkonzentration abhängige Löslichkeit zu:

$$L = c(\text{Cl}^-) = \sqrt{K_L \cdot \alpha(\text{NH}_3)}$$

Im Folgenden sind die Löslichkeiten von AgCl für drei Ammoniakkonzentrationen berechnet worden, dabei gilt für die verwendeten Konstanten:

$$pK_L = 10$$

$$pK_{B,1} = 3,20$$

$$pK_{B,2} = 3,80$$

$$c(\text{NH}_3) = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \quad \Leftrightarrow \quad \alpha(\text{NH}_3) = 10^7 \quad \Leftrightarrow \quad L = 10^{-1,5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$c(\text{NH}_3) = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \quad \Leftrightarrow \quad \alpha(\text{NH}_3) = 10^5 \quad \Leftrightarrow \quad L = 10^{-2,5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$c(\text{NH}_3) = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \quad \Leftrightarrow \quad \alpha(\text{NH}_3) = 10^3 \quad \Leftrightarrow \quad L = 10^{-3,5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

Während in einer Lösung ohne Ammoniak im Liter nur 1,4 mg des Salzes Silberchlorid vorhanden sind, enthält also eine Lösung beispielsweise bei $c(\text{NH}_3) = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ bereits 453 mg im Liter. Diese starke Erhöhung der Löslichkeit bei Ammoniakzugabe ist aber bei dem Salz Silberiodid nicht der Fall. Denn das Löslichkeitsprodukt von AgI ist gegenüber dem von AgCl so klein, dass auch bei hohen Ammoniakkonzentrationen kein Silberiodid in Lösung geht. Hierbei könnte nur durch die Verwendung eines stärkeren Komplexbildners oder durch eine Oxidation (s. Kap. 8) des Anions I^- das Löslichkeitsprodukt des Silberiodids unterschritten werden.

Wenn beim Lösen eines Salzes mit der allgemeinen Formel $A_m B_n$ das Kation A mit einem Komplexbildner wie NH_3 , $S_2O_3^{2-}$ oder CN^- Komplexe eingehen kann, so gilt für die Löslichkeit des Salzes:

$$L = \sqrt[m+n]{\frac{K_L \cdot \alpha^m (\text{Komplexbildner})}{m^m \cdot n^n}} \quad (7.5)$$

Dabei muss bei mehr als zwei Komplexstufen der Komplexbildungsreaktion der Nebenreaktionskoeffizient entsprechend erweitert werden. Die Löslichkeit eines schwer löslichen Salzes wird somit bei diesen Nebenreaktionen der Kationen durch drei Faktoren bestimmt, und zwar durch

- 1.) das Löslichkeitsprodukt,
- 2.) die Komplexbildungsstärke der Kationen,
- 3.) die Konzentration des Komplexbildners.

Beispiel 7.7

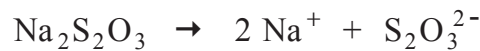
Welche Masse Silbersulfid kann in 350 ml einer wässrigen Lösung von Natriumthiosulfat vorliegen, wenn $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ beträgt? K_L von Ag_2S hat den Wert $5 \cdot 10^{-51} \text{ mol}^3 \cdot \text{l}^{-3}$, und die Stabilitätskonstanten der Thiosulfatkomplexe des Silbers sind $K_{B,1} = 1,58 \cdot 10^{13} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$ und $K_{B,2} = 2,51 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Gesucht: $m(\text{Ag}_2\text{S})$

Gegeben: V_L , $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$, K_L , $K_{B,1}$, $K_{B,2}$

Lösung:

Da $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ vollständig dissoziiert ist, gilt zunächst:



Das Anion $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ bildet mit dem Kation Ag^+ in zwei Stufen die Komplexe



so dass sich die Löslichkeit von Ag_2S aus Gl. (7.5) ergibt.

$$L = \sqrt[3]{\frac{K_L \cdot \alpha^2 (\text{S}_2\text{O}_3)}{4}}$$

Der Nebenreaktionskoeffizient lautet:

$$\begin{aligned}\alpha(\text{S}_2\text{O}_3) &= 1 + K_{\text{B},1} \cdot c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) + K_{\text{B},1} \cdot K_{\text{B},2} \cdot c^2(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) \\ &= 1 + 10^{13,20} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} + \\ &\quad 10^{13,20} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 10^{0,40} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 1^2 \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}\end{aligned}$$

$$\alpha(\text{S}_2\text{O}_3) = 10^{13,75}$$

Damit folgt für die Löslichkeit:

$$L = \sqrt[3]{\frac{10^{-50,3} \text{ mol}^3 \cdot \text{l}^{-3} \cdot (10^{13,75})^2}{4}} = 10^{-7,80} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

Dies entspricht der Massenkonzentration:

$$\begin{aligned}\beta(\text{Ag}_2\text{S}_{\text{gelöst}}) &= M(\text{Ag}_2\text{S}) \cdot c(\text{Ag}_2\text{S}_{\text{gelöst}}) \\ &= 247,801 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 10^{-7,80} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} = 3,93 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}\end{aligned}$$

In 350 ml sind also gelöst:

$$m(\text{Ag}_2\text{S}_{\text{gelöst}}) = V_{\text{L}} \cdot \beta(\text{Ag}_2\text{S}_{\text{gelöst}}) = 0,350 \text{ l} \cdot 3,93 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1} = 1,38 \text{ } \mu\text{g}$$

Ergebnis:

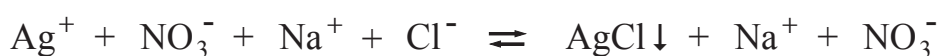
In 350 ml sind 1,38 μg Silbersulfid gelöst. Das bedeutet, dass sich Silbersulfid in einer Lösung von Thiosulfat praktisch nicht auflöst.

7.3 Chemische Fällung

Die chemische Fällung eines Salzes ist der Umkehrfall der Auflösung des betreffenden Salzes. Demnach geht es dabei um feste Stoffe, die sich in Wasser mehr oder weniger schwer auflösen. Die Grundlagen zu diesem Kapitel sind somit bereits in Kap. 7.1 bzw. 7.2 behandelt worden und können dort nachgelesen werden. Von der *Fällung* eines Stoffes oder von einem *Niederschlag* wird gesprochen, wenn aus einer vorliegenden Lösung bestimmter Ionen eine chemische Verbindung in Form eines festen Stoffes ausgeschieden wird.

Wird in einer wässrigen Lösung verschiedener Ionen für ein bestimmtes Salz sein Löslichkeitsprodukt überschritten, dann muss dieses Salz ausfallen.

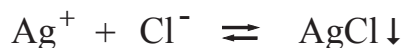
Gibt man z.B. zu einer Lösung von Silbernitrat eine Lösung von Natriumchlorid, so wird in der dadurch entstandenen Mischung für das Salz Silberchlorid das Löslichkeitsprodukt überschritten, weswegen es ausfällt. Es ist dann folgende Fällungsreaktion abgelaufen:



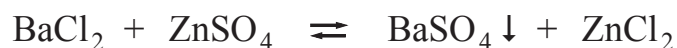
Der nach unten zeigende Pfeil besagt, dass die dadurch gekennzeichnete Verbindung dabei ausgefallen ist. Der Fällungsvorgang dauert so lange an, bis für die überstehende Lösung wieder gilt:

$$c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-) = K_L$$

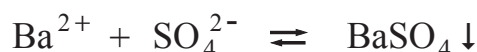
Die Ionengleichung



ist hierbei die entsprechende *Fällungsgleichung*, in der nur diejenigen Ionen stehen, die auch tatsächlich miteinander reagiert haben. Mit dieser Gleichung wird von links nach rechts die Fällung von AgCl beschrieben, und von rechts nach links dessen Auflösung. Beispielsweise kommt es beim Zusammengeben der folgenden Salzlösungen in beiden Fällen zur Überschreitung des Löslichkeitsproduktes von Bariumsulfat, das daher aus der jeweiligen Lösung ausfällt. Die gelösten Salze liegen dissoziiert vor.



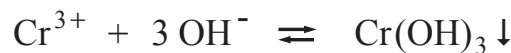
Demnach lautet die Fällungsgleichung:



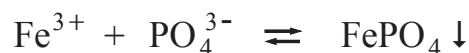
In der Reaktionsgleichung einer chemische Fällung stehen generell stöchiometrische Stoffmengen für einen vollständigen Umsatz. Beim Begriff

der Vollständigkeit ist aber zu bedenken, dass trotz einer Fällung aufgrund des Löslichkeitsproduktes stets ein geringer Teil in der Lösung verbleibt, der also nicht fällbar ist. Dieser Anteil ist unabhängig von der absoluten gefällten Menge, denn er richtet sich nur nach dem Löslichkeitsprodukt. Da sich aber die Löslichkeit eines Salzes durch einen gleichionigen Zusatz zur Lösung verringern lässt, gelingt es genauso, durch einen Überschuss an *Fällmittel* den Wirkungsgrad der Ausfällung noch zu erhöhen. Denn die Löslichkeit des Fällproduktes wird dadurch zurückgedrängt.

Chemische Fällungen haben eine große analytische und technische Bedeutung. So wird die Entgiftung von schwermetallhaltigen Industrieabwässern mit einer Hydroxidfällung eingeleitet, bei der das fällende Ion OH^- in Form von Kalkmilch zugegeben wird, z.B.:



In einer kommunalen Kläranlage kann als gelöstes Phosphat vorliegender Phosphor eliminiert werden, indem z.B. mit einem Eisensalz gefällt wird. Das gefällte Phosphat wird dann zumeist gemeinsam mit dem Klärschlamm entsorgt. Die Fällungsgleichung hierfür lautet:



Beispiel 7.8

280 m³ Produktionsabwasser eines Industriebetriebes enthalten 37,5 kg gelöstes Cadmium. Wie viel kg 20 %ige Kalkmilch müssen zugesetzt werden, damit das Cadmium vollständig als Hydroxid ausfällt?

Gesucht: m_L

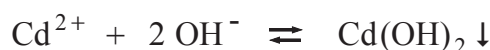
Gegeben: V_L , $m_R(\text{Cd}^{2+})$, $w_{\text{rel}}(\text{Cd}(\text{OH})_2)$

Lösung:

Kalkmilch ist eine Aufschlämmung von Calciumhydroxid in Wasser, was man generell als eine *Suspension* bezeichnet. Das Calciumhydroxid ist also hierbei das Fällmittel, und OH^- das fällende Ion, wobei der gelöste Anteil des Fällmittels dissoziiert vorliegt.



Die Fällungsgleichung für die Hydroxidfällung lautet:



Daraus folgt die Stoffmengenrelation:

$$\frac{n_{\text{R}}(\text{Cd}^{2+})}{n_{\text{R}}(\text{OH}^-)} = \frac{1}{2} \quad \Leftrightarrow \quad n_{\text{R}}(\text{OH}^-) = 2 n_{\text{R}}(\text{Cd}^{2+})$$

Mit $n_{\text{R}}(\text{OH}^-) = 2 n_{\text{R}}(\text{Ca}(\text{OH})_2)$ gilt dann:

$$n_{\text{R}}(\text{Ca}(\text{OH})_2) = n_{\text{R}}(\text{Cd}^{2+})$$

Dabei ist:

$$\begin{aligned} n_{\text{R}}(\text{Cd}^{2+}) &= \frac{m_{\text{R}}(\text{Cd}^{2+})}{M(\text{Cd}^{2+})} \\ &= \frac{37500 \text{ g}}{112,411 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 333,6 \text{ mol} = n_{\text{R}}(\text{Ca}(\text{OH})_2) \end{aligned}$$

Damit ergibt sich mit Gl. (5.13) für die Masse der Lösung (Kalkmilch):

$$\begin{aligned} m_{\text{L}} &= \frac{m_{\text{R}}(\text{Ca}(\text{OH})_2)}{w(\text{Ca}(\text{OH})_2)} = \frac{n_{\text{R}}(\text{Ca}(\text{OH})_2) \cdot M(\text{Ca}(\text{OH})_2)}{w(\text{Ca}(\text{OH})_2)} \\ &= \frac{333,6 \text{ mol} \cdot 74,093 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{0,2} = 123587,124 \text{ g} \end{aligned}$$

Ergebnis:

Es müssen 123,587 kg der 20 %igen Kalkmilch zugesetzt werden.

Beispiel 7.9

Zur Fällung von MnS wird zu einer beim $\text{pH} = 5$ gepufferten wässrigen Lösung von 12,6 g MnCl_2 eine wässrige Lösung von 7,8 g Na_2S gegeben. Berechnen Sie die trotz dieser Fällung verbleibende Konzentration $c(\text{Mn}^{2+})$. Für die dafür notwendigen Konstanten gilt: $\text{p}K_{\text{L}} = 15,15$, $\text{p}K_{\text{S},1} = 6,92$, $\text{p}K_{\text{S},2} = 12,92$

Gesucht: $c(\text{Mn}^{2+})$

Gegeben: pH -Wert, $m_{\text{R}}(\text{MnCl}_2)$, $m_{\text{R}}(\text{Na}_2\text{S})$, $\text{p}K_{\text{L}}$, $\text{p}K_{\text{S},1}$, $\text{p}K_{\text{S},2}$

Lösung:

Die beiden Salze MnCl_2 und Na_2S sind vollständig dissoziiert, und die Fällungsgleichung mit der sich daraus ergebenden Stoffmengenrelation lautet:



Weiterhin gilt:

$$n_{\text{R}}(\text{Mn}^{2+}) = n_{\text{R}}(\text{MnCl}_2) = \frac{m_{\text{R}}(\text{MnCl}_2)}{M(\text{MnCl}_2)} = \frac{12,6 \text{ g}}{125,844 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 10^{-1} \text{ mol}$$

$$n_{\text{R}}(\text{S}^{2-}) = n_{\text{R}}(\text{Na}_2\text{S}) = \frac{m_{\text{R}}(\text{Na}_2\text{S})}{M(\text{Na}_2\text{S})} = \frac{7,8 \text{ g}}{78,045 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 10^{-1} \text{ mol}$$

Da für die Fällung somit *äquimolare* Stoffmengen eingesetzt werden, ergibt sich die verbleibende Konzentration der Manganionen mit Gl. (7.4).

$$c(\text{Mn}^{2+}) = L = \sqrt{K_{\text{L}} \cdot \alpha(\text{H})}$$

Mit $\alpha(\text{H}) = 10^{9,85}$ folgt dann:

$$c(\text{Mn}^{2+}) = \sqrt{10^{-15,15} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2} \cdot 10^{9,85}} = 10^{-2,65} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

Ergebnis:

Die verbleibende Konzentration der Manganionen beträgt $2,24 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

7.4 Übungsaufgaben

- 7.4-1** 330 ml einer gesättigten Lösung von PbF_2 enthalten 150 mg dieser Verbindung. Wie groß ist das Löslichkeitsprodukt von PbF_2 ?
- 7.4-2** Zu einem Volumen von 1000 ml Wasser wird 1 g Ag_2CrO_4 gegeben. Berechnen Sie $c(\text{Ag}^+)$, $c(\text{CrO}_4^{2-})$ und die Masse des nicht gelösten Silberchromats. Die Protolyse von CrO_4^{2-} wird nicht berücksichtigt, und für die Verbindung Ag_2CrO_4 gilt $pK_{\text{L}} = 11,40$.
- 7.4-3** Zu einer Mischung von 75 mg AgCl und 120 mg AgBr werden mit einem Messzylinder 1000 ml Wasser gegeben. Berechnen Sie die Silberionenkonzentration $c(\text{Ag}^+)$ der entstandenen Lösung, wenn für das Silberchlorid $pK_{\text{L},1} = 9,70$ und für das Silberbromid $pK_{\text{L},2} = 12,30$ ist.

- 7.4-4** Zu 100 ml einer wässrigen Lösung von Calciumchlorid mit der Konzentration $c(\text{CaCl}_2) = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ werden 100 ml einer Ammoniaklösung mit der Konzentration $c(\text{NH}_3) = 5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ gegeben. Welche Masse an festem Ammoniumchlorid muss außerdem noch zugefügt werden, damit eine Fällung von Calciumhydroxid gerade unterbleibt? Dabei wird eine Volumenveränderung durch die Feststoffzugabe nicht berücksichtigt, und die beiden Lösungsvolumina sollen sich additiv verhalten. Für Calciumhydroxid gilt $pK_L = 5,40$, für Ammonium $pK_S = 9,25$ und für die Lösungen $pK_W = 14,00$.
- 7.4-5** Wie groß ist die Löslichkeit von $\text{Cu}(\text{OH})_2$ bei den pH -Werten 5 und 10, wenn das Löslichkeitsprodukt dieser Verbindung $2 \cdot 10^{-19} \text{ mol}^3 \cdot \text{l}^{-3}$ ist? Ferner gilt: $K_W = 10^{-14,00} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$
- 7.4-6** Aus einer sauren wässrigen Lösung mit $c_0(\text{Mg}^{2+}) = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ und mit $c_0(\text{Fe}^{3+}) = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ soll das gelöste Eisen als Hydroxid so weit gefällt werden, bis $c(\text{Fe}^{3+}) \leq 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ist. Dabei soll das Mangan aber in Lösung bleiben. Welcher pH -Bereich ist bei der Fällung einzuhalten? Für $\text{Mg}(\text{OH})_2$ gilt $pK_{L,1} = 12$, für $\text{Fe}(\text{OH})_3$ $pK_{L,2} = 37,3$. Des Weiteren ist $pK_W = 14,00$.
- 7.4-7** Welche Masse an MnS löst sich in 350 ml schwach saurem Wasser, das einen pH -Wert von 5,2 hat, wenn das Löslichkeitsprodukt von MnS den Wert $7 \cdot 10^{-16} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$ hat? Die Säurekonstanten von Schwefelwasserstoff sind $K_{S,1} = 1,20 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ und $K_{S,2} = 1,20 \cdot 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.
- 7.4-8** In einer schwach sauren wässrigen Lösung von PbCO_3 , die im Gleichgewicht mit dem Niederschlag dieses Salzes steht, wird die Bleikonzentration $c(\text{Pb}^{2+})$ analytisch zu $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ bestimmt. Welchen pH -Wert hat die Lösung, wenn für das Carbonat $pK_L = 13,52$ ist? Die Kohlensäure hat die Säureexponenten $pK_{S,1} = 6,52$ und $pK_{S,2} = 10,40$.
- 7.4-9** Berechnen Sie für eine mit Bariumsulfat gesättigte Salzsäurelösung mit einem pH -Wert von 1,5 die Konzentration der Bariumionen. Das Löslichkeitsprodukt von Bariumsulfat beträgt $1 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$, und die mittelstarke Säure HSO_4^- hat den K_S -Wert $10^{-1,92} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.
- 7.4-10** Welchen Wert hat die Löslichkeit von Silberbromid in a) reinem Wasser und b) einer Ammoniaklösung mit $c(\text{NH}_3) = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$? Für Silberbromid ist $pK_L = 12,40$, und für die beiden Amminkomplexe des Silbers gelten $pK_{B,1} = 3,20$ und $pK_{B,2} = 3,80$.
- 7.4-11** Wie groß ist in einer wässrigen Lösung von Natriumcyanid mit der Konzentration $c(\text{CN}^-) = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, in der außerdem ein Niederschlag von $\text{Zn}(\text{OH})_2$ vorliegt, die Konzentration $c(\text{Zn}^{2+})$? Der pK_L -Wert von

Zinkhydroxid beträgt 16,70, und für die Komplexbildungskonstanten der vier Cyanokomplexe des gelösten Zinkions gelten die folgenden Werte:
 $pK_{B,1} = 5,30$, $pK_{B,2} = 5,77$, $pK_{B,3} = 4,98$ und $pK_{B,4} = 3,57$.

- 7.4-12** Eine gesättigte wässrige Lösung von Calciumfluorid enthält in einem Liter 29 mg dieser Verbindung. Wie groß sind a) das stöchiometrische und b) das thermodynamische Löslichkeitsprodukt?
- 7.4-13** Stellen Sie die Reaktionsgleichung für die Fällung von $\text{Cr}(\text{OH})_3$ aus einer wässrigen Lösung von $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ mit Kalilauge auf. Gehen Sie dabei von der Fällungsgleichung aus.
- 7.4-14** 10 l einer stark sauren Lösung enthalten 40 mg dreiwertiges Eisen. Durch Zugabe von festem Natriumhydroxid wird der $p\text{H}$ -Wert der Lösung langsam angehoben. Bei welchem $p\text{H}$ -Wert beginnt dabei die Ausfällung von Eisen (III)-hydroxid, wenn die Volumenveränderung durch das feste Natriumhydroxid nicht berücksichtigt wird? Für pK_L von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ gilt der Wert 37,30 und pK_W ist 14,00.
- 7.4-15** 800 l einer wässrigen Lösung enthalten 1,5 kg Silbernitrat. Welche Masse an Natriumcarbonat muss zugefügt werden, um das in der Lösung vorhandene Silber vollständig als Carbonat auszufällen? Für das Silbercarbonat gilt $pK_L = 11,22$. Wie groß ist die trotz Fällung verbleibende Restmasse an gelöstem Silber?

8 Redoxgleichgewichte

Während es bei einer Säure-Base-Reaktion zwischen den Reaktionspartnern zu Protonenübertragen kommt, werden in einem *Redoxgleichgewicht* (Red steht für Reduktion und ox für Oxidation) Elektronen ausgetauscht. Dies ist z.B. der Fall, wenn Erdgas verbrennt, bei der Elektrolyse einer Salzlösung, oder wenn ein Metalloxid mit elementarem Kohlenstoff umgesetzt wird, um damit das reine Metall zu gewinnen.

8.1 Oxidation und Reduktion

Eine Abgabe von Elektronen wird als *Oxidation* eines Stoffes bezeichnet, wohingegen eine Aufnahme von Elektronen als *Reduktion* eines Stoffes bezeichnet wird.

So beschreiben die folgenden schematischen Reaktionsgleichungen jeweils den Vorgang einer Oxidation, wobei ein Elektron mit dem Symbol e^- dargestellt wird.



Reduktionsvorgänge sind z.B.:



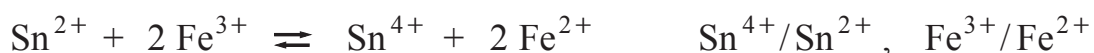
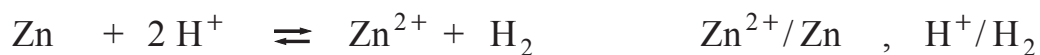
Die Stoffe auf der linken und der rechten Seite dieser Oxidations - bzw. Reduktionsgleichungen unterscheiden sich jeweils nur in der Anzahl der Elektronen, sie bilden somit ein *korrespondierendes Redoxpaar* oder auch *Redoxsystem*. Im korrespondierenden Redoxpaar $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ etwa ist das Ion Fe^{3+} die oxidierte Form und das Ion Fe^{2+} die reduzierte Form. Je nach Reaktionspartner (s. später) kann Fe^{2+} zu Fe^{3+} oxidiert oder aber Fe^{3+} zu dem Ion Fe^{2+} reduziert werden. Zwischen beiden Formen stellt sich ein Redoxgleichgewicht ein, was in der Gleichung durch einen Doppelpfeil zum Ausdruck gebracht wird.



Wird allgemein die reduzierte Form eines Stoffes mit red, die oxidierte Form mit ox und die Anzahl der ausgetauschten Elektronen mit z bezeichnet, so lautet der Redoxvorgang:



Da bei diesen Redoxprozessen freie Elektronen nicht auftreten können, muss bei der Oxidation eines Stoffes, bei der also Elektronen abgegeben werden, gleichzeitig ein anderer Stoff vorhanden sein, der diese Elektronen aufnimmt und somit reduziert wird. An solch einer *Redoxreaktion* sind daher stets zwei korrespondierende Redoxpaare beteiligt. Im Folgenden werden die Redoxreaktionen durch ihre *Redoxgleichungen* anhand von drei Beispielen beschrieben. Es handelt sich dabei um Ionengleichungen, in denen nur diejenigen Stoffe aufgeführt sind, welche direkt am Elektronenaustausch teilnehmen. In diesen Ionengleichungen sind aber die Stoff- und Ladungsbilanz stets ausgeglichen. Rechts daneben stehen die entsprechenden korrespondierenden Redoxpaare, in denen üblicherweise zuerst die oxidierte Form und danach die reduzierte Form genannt wird.



In Redoxgleichungen wird hier und allgemein im Folgenden wegen der besseren Übersichtlichkeit statt H_3O^{+} nur H^{+} geschrieben, obwohl freie Protonen in wässrigen Lösungen nicht auftreten. Der ablaufende Gesamt-

vorgang setzt sich bei einer Redoxreaktion also immer aus einer Oxidation und einer Reduktion zusammen. So wird gemäß der 2. Redoxgleichung das elementar vorliegende Zink durch die Cu^{2+} -Ionen zu ionogenem Zink oxidiert, wobei die Elektronen des Zinks von den Cu^{2+} -Ionen aufgenommen werden, die somit zu elementarem Kupfer reduziert werden. Deshalb ist Zn bei dieser Redoxreaktion für die Cu^{2+} -Ionen das *Reduktionsmittel*, und umgekehrt sind die Cu^{2+} -Ionen für das Zn das *Oxidationsmittel*.

Generell ist bei einem starken Oxidationsmittel, bei dem folglich die oxidierte Form des korrespondierenden Redoxpaares leicht Elektronen aufnehmen kann, im Gegensatz dazu die Wirkung der reduzierten Form dieses Redoxpaares als Reduktionsmittel relativ gering. Die Elektronen können in dem Fall nur schwer von der reduzierten Form abgegeben werden. Die Oxidations- bzw. Reduktionsstärke eines Redoxsystems insgesamt ergibt sich quantitativ aus dem elektrochemischen Standardpotenzial des korrespondierenden Redoxpaares, aus dem mit den Konzentrationen der Reaktionspartner das wirksame Redoxpotenzial dieses Redoxsystems berechnet werden kann (s. Kap. 8.4 oder 8.5). Stoffe wie z.B. Sn^{2+} -Ionen, die einerseits unter Elektronenaufnahme ($\text{Sn}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Sn}$) als Oxidationsmittel und andererseits unter Elektronenabgabe ($\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+} + 2 e^-$) als Reduktionsmittel auftreten können, werden allgemein als *redoxamphotere* Stoffe bezeichnet.

8.2 Oxidationszahlen

Bei Redoxprozessen ist die ablaufende Elektronenübertragung häufig nicht ohne weiteres zu erkennen. Aus diesem Grund wurde als eine Hilfsgröße die *Oxidationszahl* eingeführt. Sie geht von der Hypothese aus, dass alle Moleküle oder Molekülionen aus positiv und negativ geladenen Atomionen aufgebaut sind, sie ist somit identisch mit der Wertigkeit der angenommenen Atomionen. Diese Oxidationszahl ist in einer unterschiedlichen Elektronegativität der Bindungspartner in dem jeweiligen Atomverband begründet. Sie ergibt sich aus der Ladung, die ein betrachteter Bindungspartner innerhalb des Atomverbandes haben würde, wenn die Bindungselektronen vollständig dem elektronegativeren Bindungspartner zugeordnet werden könnten. Daraus resultieren auf diese Weise Zahlen mit negativem und positivem Vorzeichen. Demgegenüber ist es aber bei Ionenladungen (Wertigkeiten) von freien Atomionen oder Molekülionen in ihrer Gesamtheit üblich, die Ladungszahl dem Ladungszeichen voranzustellen. Für das Aufsuchen einer bestimmten Oxidationszahl gibt es einige Regeln, die im Folgenden angegeben werden.

- a) In Elementen und Elementverbindungen erhalten alle Atome die Oxidationszahl Null, z.B.



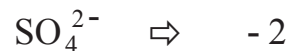
- b) In allen sonstigen neutralen Molekülen oder Formeleinheiten ist die Summe der einzelnen Oxidationszahlen Null, z.B.:



- c) Bei einem freien Atomion ist die Oxidationszahl identisch mit seiner Ionenladung, z.B.:



- d) Bei einem Molekülion ist die Summe aus allen Oxidationszahlen identisch mit der Gesamtladung, z.B.:



Um diese Regeln sinnvoll anwenden zu können, muss noch vor der Verteilung der Oxidationszahlen für einige Elemente eine Rangfolge festgelegt werden. In einem Atomverband gilt dann außerdem:

1. Metalle erhalten stets eine positive Oxidationszahl. Speziell bekommen die Alkalimetalle die Oxidationszahl + 1 und die Erdalkalimetalle + 2.
2. Fluoratomme haben immer die Oxidationszahl - 1.
3. Wasserstoffatome bekommen im Allgemeinen die Oxidationszahl + 1.
4. Sauerstoffatome bekommen im Allgemeinen die Oxidationszahl - 2.
5. Halogenatome erhalten im Allgemeinen die Oxidationszahl - 1.

Die in der Rangfolge genannten Oxidationszahlen gelten nicht in Atomverbänden, in denen sich die betreffenden Atome mit sich selbst verbinden wie im Molekül F_2 . Von diesen Werten abweichende Oxidationszahlen ergeben sich aus der Rangfolge selbst. An einigen Beispielen werden jetzt die Oxidationszahlen ermittelt.

- HCl: Die Summe der Oxidationszahlen der beiden Bestandteile des Moleküls muss nach Regel b) Null ergeben. Wasserstoff steht in der Rangfolge vor den Halogenen und hat somit die Oxidationszahl +1, so dass sich daraus für Cl -1 ergibt.
- FeBr₃: Zunächst erhält Fe eine positive Oxidationszahl, und Br hat als Halogen nach der Rangfolge die Oxidationszahl -1. Bei drei Bromatomen folgt damit für Fe die Oxidationszahl +3.
- KNO₃: Das Alkalimetall K erhält als erstes die Oxidationszahl +1. Da ein O - Atom die Oxidationszahl -2 hat und drei O - Atome im Atomverband vorhanden sind, bekommt das N - Atom in der neutralen Formeleinheit die Oxidationszahl +5.
- LiH: Das Alkalimetall Li hat die Oxidationszahl +1. Bei einer neutralen Formeleinheit muss deswegen das H - Atom die Oxidationszahl -1 erhalten. Dies steht auch im Einklang mit der Rangfolge, in der Li gegenüber H die höhere Priorität hat.
- KClO₃: Der Fall ist ähnlich dem des KNO₃. Aber im KClO₃ bekommt hier das Cl - Atom unter Einhaltung der Rangfolge die Oxidationszahl +5.

8.3 Redoxreaktionen

Im Verlauf einer Redoxreaktion werden zwischen den an der Umsetzung beteiligten Reaktionspartnern Elektronen übertragen, wodurch sich Oxidationszahlen ändern müssen. Während bei dem einen Reaktionspartner die Oxidationszahl erhöht wird, also eine Oxidation abläuft, wird sie bei dem anderen Reaktionspartner erniedrigt, was einer Reduktion entspricht. Um für eine Redoxreaktion die Reaktionsgleichung aufstellen zu können, müssen Reaktanten und Reaktionsprodukte bekannt sein, weil dabei von den korrespondierenden Redoxpaaren ausgegangen wird. Man stellt zunächst Teilgleichungen auf, die dann in mehreren Schritten zu einer Endgleichung

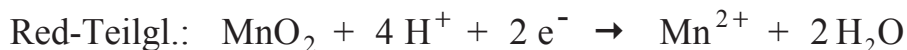
kombiniert werden. Die Vorgehensweise soll an einem Beispiel erläutert werden. Dabei geht es um die Redoxreaktion zwischen festem MnO_2 und einer wässrigen Lösung von HCl , bei der MnCl_2 und Cl_2 entstehen. Die korrespondierenden Redoxpaare sind dann $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$ und Cl_2/Cl^- .

1. Schritt: Zunächst werden die Oxidationszahlen und die Anzahl der ausgetauschten Elektronen festgestellt. Dazu werden Oxidations- und Reduktionsteilgleichungen formuliert, in denen die Stoff- und Ladungsbilanz noch nicht ausgeglichen sein müssen.



In der Ox-Teilgleichung wird die linke Seite als Red-Seite bezeichnet, da hier Chlor in der reduzierten Form vorliegt. Die rechte Seite ist dann die Ox-Seite, da dort Chlor in der oxidierten Form steht. In der Red-Teilgleichung ist es umgekehrt. Bei den O - Atomen im MnO_2 ändert sich die Oxidationszahl nicht, sie erhalten nur einen neuen Bindungspartner.

2. Schritt: In den Teilgleichungen werden jetzt Stoff- und Ladungsbilanz ausgeglichen. Dazu wird bei den häufig vorkommenden sauerstoffhaltigen Oxidationsmitteln (wie hier MnO_2) in saurer Lösung auf der Ox-Seite H^+ hinzugefügt, wodurch auf der Red-Seite eine entsprechende Anzahl Wassermoleküle entsteht. In basischer Lösung wird auf der Ox-Seite H_2O hinzugefügt und auf der Red-Seite die entsprechende Anzahl Hydroxidionen.



3. Schritt: Die beiden Teilgleichungen werden jetzt so zu der Redoxgleichung zusammengefasst, dass dabei die Elektronen eliminiert werden. Denn die Anzahl der durch Oxidation abgegebenen Elektronen muss identisch mit der Anzahl der durch Reduktion aufgenommenen Elektronen sein. Freie Elektronen dürfen nicht auftreten. Hier genügt dafür eine einfache Addition der Teilgleichungen. Die auf diese Weise gebildete Ionengleichung besitzt bereits den vollen stöchiometrischen Informationsgehalt.



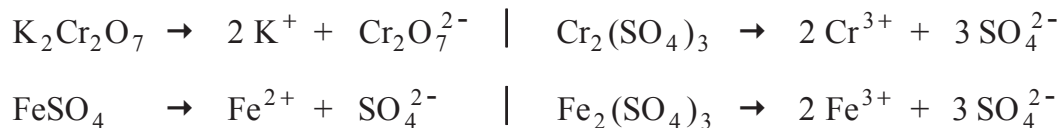
4. Schritt: Durch Hinzufügen der noch fehlenden Gegenionen gelangt man zu der Bruttoreaktionsgleichung, die meistens in undissoziierter Form formuliert wird.



Beispiel 8.1

Eine schwefelsaure Lösung von Eisen(II)-sulfat wird mit einer wässrigen Lösung von Kaliumdichromat versetzt, wobei Eisen(III)-sulfat und Chrom(III)-sulfat gebildet werden. Stellen Sie die Redoxgleichung auf.

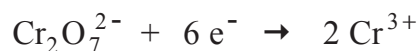
Reaktanten und Produkte liegen in wässriger Lösung dissoziiert vor.



Betrachtet man dabei die Änderung der Oxidationszahlen, so ergeben sich als korrespondierende Redoxpaare $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ und $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Durch die ablaufende Redoxreaktion werden die beiden Chromatome des Dichromatanions mit der Oxidationszahl von jeweils +6 von den Fe^{2+} -Ionen zu zwei Cr^{3+} -Ionen reduziert. Dadurch werden die Fe^{2+} -Ionen zu Fe^{3+} -Ionen oxidiert, womit dann die Teilgleichung für die Oxidation lautet:



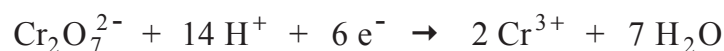
Die Red-Teilgleichung wird schrittweise entwickelt.



Aus dem gebundenen Sauerstoff des Oxidationsmittels wird in dem vorliegenden sauren Milieu Wasser gebildet.

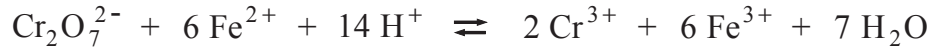


Deshalb müssen auf der Ox-Seite 14 H^+ hinzugefügt werden.

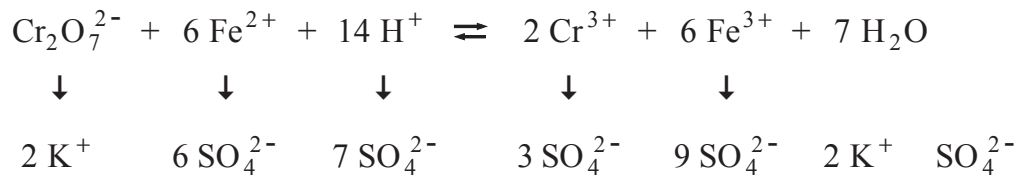


Um jetzt Oxidations- und Reduktionsteilgleichung zur gesamten Redoxgleichung kombinieren zu können, muss die Anzahl der abgegebenen Elektronen genauso

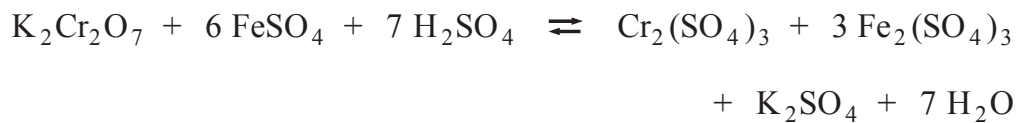
groß sein wie die Anzahl der aufgenommenen Elektronen. Durch Multiplikation der Oxidationsteilgleichung mit dem Faktor 6 werden damit dem $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ die pro Anion benötigten 6 Elektronen zur Verfügung gestellt. Die sich daran anschließende Addition ergibt:



Es lässt sich leicht nachprüfen, dass in dieser Ionengleichung wie zu erwarten die Stoff- und Ladungsbilanz ausgeglichen sind. Um daraus die Bruttoreaktionsgleichung aufstellen zu können, müssen noch die Gegenionen hinzugefügt werden. So liegt z.B. das zweiwertige Eisen als gelöstes Eisen (II)-sulfat vor.



Aus der Bilanzierung folgt, dass als Reaktionsprodukt auch Kaliumsulfat entstanden sein muss. Denn durch die Schwefelsäure ist in großen Mengen das Anion Sulfat vorhanden, so dass alle möglichen gebildeten Salze Sulfate sein werden. Damit lautet die Gesamtgleichung für diese Redoxreaktion:



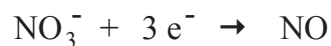
Beispiel 8.2

Metallisches Kupfer löst sich mit einer Redoxreaktion in Salpetersäurelösung. Dabei entstehen Kupfernitrat, Stickstoffmonoxid und Wasser. Leiten Sie die maßgebliche Redoxgleichung ab.

An der Reaktion sind die beiden Redoxsysteme NO_3^-/NO und Cu^{2+}/Cu beteiligt, so dass die Ox-Teilgleichung lautet:



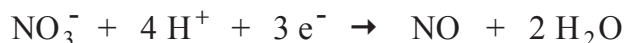
Die Red-Teilgleichung, nach der die Reduktion des Oxidationsmittels NO_3^- verläuft, wird wieder schrittweise aufgestellt. Das Stickstoffatom im NO_3^- mit der Oxidationszahl + 5 geht über in die Oxidationszahl + 2 und liegt dann als NO vor.



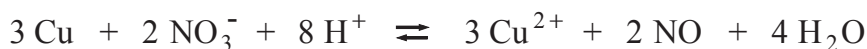
Da es sich beim Nitrat wieder um ein sauerstoffhaltiges Oxidationsmittel handelt, werden in saurer Lösung mit den beiden restlichen gebundenen Sauerstoffatomen auf der Red-Seite zwei Wassermoleküle gebildet.



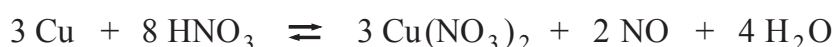
Folglich werden auf der Ox-Seite vier Wasserstoffionen benötigt.



Indem jetzt die Ox-Teilgleichung insgesamt mit dem Faktor 3 multipliziert wird und die Red-Teilgleichung mit dem Faktor 2, wird dadurch die Anzahl der abgegebenen Elektronen identisch mit der Anzahl der aufgenommenen Elektronen. Mathematisch gesehen ist die Zahl von damit erhaltenen 6 Elektronen das gemeinsame kleinste Vielfache der Zahlen 2 und 3. Durch Addition dieser Gleichungen erhält man dann die Redoxgleichung in Ionenform.



Da die Wasserstoffionen naturgemäß aus der Salpetersäure stammen, müssen auf beiden Seiten noch 6 NO_3^- hinzugefügt werden. Damit ergibt sich schließlich die Bruttoreaktionsgleichung der Redoxreaktion.



Beispiel 8.3

Ethandisäure (Oxalsäure, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) wird in schwefelsaurer Lösung von Kaliumpermanganat zu Kohlenstoffdioxid oxidiert, dabei entsteht neben anderem gelöstes Mangan (II)-sulfat. Nach welcher Redoxgleichung (Ionenform) läuft diese Reaktion ab?

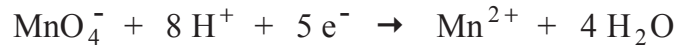
Die korrespondierenden Redoxpaare sind $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ und $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. In der Ethandisäure hat jedes Kohlenstoffatom die Oxidationszahl +3, und im Kohlenstoffdioxid hat das Kohlenstoffatom die Oxidationszahl +4. Deshalb gilt die folgende Ox-Teilgleichung:



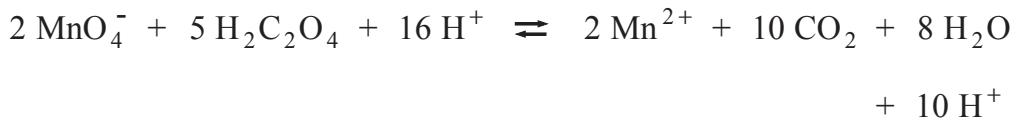
Zum Stoff- und Ladungsausgleich werden auf der Seite des sauerstoffhaltigen Oxidationsmittels 2 H^+ hinzugefügt. Auf der Red-Seite erübrigt sich das Hinzufügen von H_2O , da hier die beiden H^+ -Ionen aus der Ethandisäure selbst stammen.



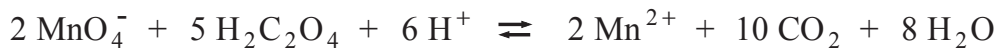
Im Anion MnO_4^- hat das Mangan die Oxidationszahl + 7. Die Red-Teilgleichung wird dann analog der Vorgehensweise im Beispiel 8.1 in drei Schritten aufgestellt.



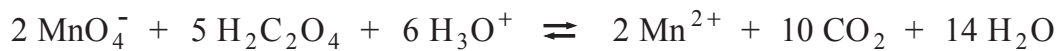
Vor der jetzt folgenden Kombination durch Addition wird die Ox-Teilgleichung mit 5 und die Red-Teilgleichung mit 2 multipliziert. Damit ergibt sich:



Nach Subtraktion von 10H^+ auf beiden Seiten der Gleichung lautet die Redoxgleichung in der Ionenform:



Wenn man dabei berücksichtigt, dass die H^+ -Ionen vereinbarungsgemäß eigentlich als H_3O^+ -Ionen vorliegen, so müssten auf beiden Seiten der Redoxgleichung noch $6 \text{H}_2\text{O}$ -Moleküle addiert werden. Die Gleichung lautet in dem Fall:



Beispiel 8.4

In basischer Lösung (NaOH) ist Na_2SO_3 ein starkes Reduktionsmittel. Wie lautet die Redoxgleichung für die Reduktion von KMnO_4 , wobei MnO_2 ausfällt und außerdem gelöstes Na_2SO_4 entsteht? Geben Sie die Ionenform an.

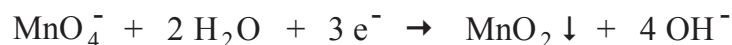
An der Reaktion nehmen die Redoxsysteme $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$ und $\text{SO}_3^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$ teil. Da sich beim Schwefel die Oxidationszahl von + 4 nach + 6 ändert, ergibt sich für die Ox-Teilgleichung:



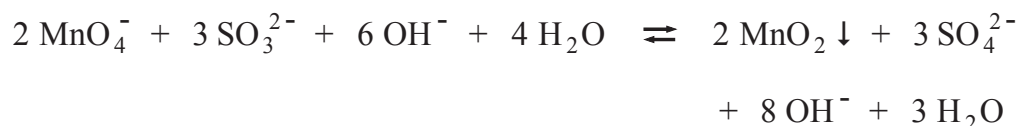
Für den Stoff- und Ladungsausgleich wird in einer basischen Lösung auf der Ox-Seite H_2O hinzugefügt und auf der Red-Seite die entsprechende Anzahl an OH^- .



Die Red-Teilgleichung wird wie im Beispiel 8.3 schrittweise ermittelt. Auch hier wird auf der Ox-Seite H_2O hinzugefügt und auf der Red-Seite OH^- .



Nach Multiplikation der beiden Teilgleichungen mit 3 bzw. 2 ergibt die Addition:



Daraus folgt:



Beispiel 8.5

Benzoessäure ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$) kann durch eine Reaktion der Verbindung Methylbenzol (Toluol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$) mit Chrom (VI)-oxid in einer schwefelsauren Lösung hergestellt werden, wobei Chrom (III)-sulfat entsteht. Geben Sie dafür die Redoxgleichung an.

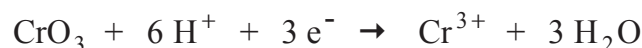
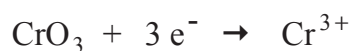
Die Ermittlung der Oxidationszahlen in organischen Verbindungen wird nach den angegebenen Regeln vorgenommen, nur bleibt in dem Fall die C–C-Bindung unberücksichtigt. Bei dieser Reaktion wird im Methylbenzol das Kohlenstoffatom der Methylgruppe oxidiert, das vor der Oxidation die Oxidationszahl -3 hat. In der Carboxylgruppe der gebildeten Benzoessäure hat dieses Kohlenstoffatom dann die Oxidationszahl +3, so dass also bei der ablaufenden Redoxreaktion pro Molekül Methylbenzol 6 Elektronen freigesetzt werden. Die korrespondierenden Redoxpaare sind somit $\text{CrO}_3/\text{Cr}^{3+}$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}/\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, wobei im CrO_3 das Element Chrom die Oxidationszahl +6 hat. Die Ox-Teilgleichung lautet daher:



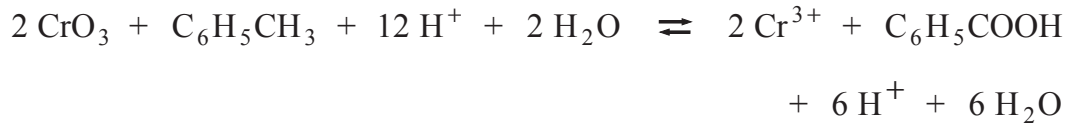
Stoff- und Ladungsausgleich in der sauren Lösung ergeben:



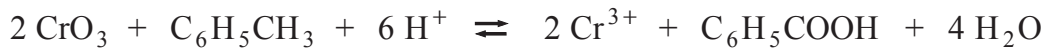
Die Red-Teilgleichung wird wieder schrittweise aufgestellt.



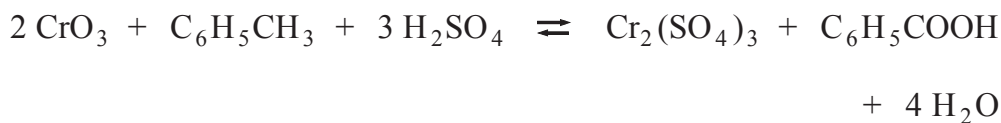
Vor der Addition der beiden Teilgleichungen wird die Red-Teilgleichung mit dem Faktor 2 multipliziert. Danach lautet die Redoxgleichung in der Ionenform:



Und damit:



Mit Sulfat als Gegenion folgt für die Bruttoreaktionsgleichung:



Wenn bei einer Redoxreaktion ein Ion oder ein Element (allein oder in einem Atomverband) von einer mittleren Oxidationsstufe sowohl in eine höhere als auch in eine niedrigere Oxidationsstufe übergeht dann spricht man von einer *Disproportionierung*. Entsteht umgekehrt durch eine Redoxreaktion zwischen einer niedrigeren und einer höheren Oxidationsstufe desselben Elementes dieses Element in einer gemeinsamen mittleren Oxidationsstufe, so wird die Reaktion als eine *Symproportionierung* oder auch *Komproportionierung* bezeichnet.

Beispiel 8.6

Beim Einleiten von gasförmigem Chlor in eine Natronlauge entstehen Natriumhypochlorid (NaClO) und Natriumchlorid (NaCl). Wie lautet die Redoxgleichung?

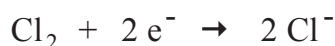
Wegen der Disproportionierung geht das Element Chlor mit der Oxidationszahl 0 zum einen durch eine Oxidationsreaktion in die Oxidationszahl + 1 im Natriumhypochlorid über, und zum anderen entsteht dabei durch eine Reduktionsreaktion die Oxidationszahl - 1 im Natriumchlorid. Die Salze liegen dissoziiert vor. Für die Ox-Teilgleichung gilt somit:



Stoff- und Ladungsausgleich erfolgen nach der Regel für basische Lösungen.



Die Red-Teilgleichung lautet:



Die Addition der beiden Teilgleichungen ergibt:



Da in chemischen Gleichungen die geringste mögliche Anzahl von Teilchen steht, muss diese Gleichung noch durch 2 dividiert werden. Mit dem Gegenion Na^+ erhält man damit als Bruttoreaktionsgleichung:



Beispiel 8.7

Kaliumbromat (KBrO_3) setzt sich in saurer Lösung mit Kaliumbromid (KBr) zu elementarem Brom um. Nach welcher Redoxgleichung (Ionenform) läuft diese Reaktion ab?

In saurer Lösung liegen wegen der Dissoziation die beiden Salze in Form ihrer Anionen BrO_3^- und Br^- vor. Im Bromat hat Brom die Oxidationszahl + 5 und im Bromid die Oxidationszahl - 1. Zunächst wird die Ox-Teilgleichung aufgestellt.



Die Red-Teilgleichung wird für die saure Lösung schrittweise ermittelt.



Nach Multiplikation der Ox-Teilgleichung mit dem Faktor 5 können anschließend die beiden Teilgleichungen zur Redoxgleichung addiert werden.



Und nach Division durch 2 (s. Beispiel 8.6) ergibt sich dann die Gleichung für die Symproportionierung in der Ionenform.



8.4 Elektrodenpotenzial

Bei einer Redoxreaktion laufen zwischen den Reaktionspartnern die Oxidations- und Reduktionsvorgänge miteinander gekoppelt ab, wodurch sich Oxidationszahlen ändern. Offenbar haben die beteiligten Stoffe ein unterschiedliches Bestreben, Elektronen abzugeben oder aufzunehmen, die relativen *Elektronenaffinitäten* ihrer Atombausteine sind verschieden.

Wenn z.B. ein Zinkstab in die wässrige Lösung eines seiner Salze taucht, etwa in eine Zinksulfatlösung, so sind zwei elektrochemische Vorgänge möglich. Einerseits können Zinkionen aus dem Metallverband in die Lösung übertreten und dabei ihre Elektronen zurücklassen. Dies führt zu einer Anreicherung dieser Elektronen an der Oberfläche des Metallstabes und damit zu einem Elektronenüberschuss auf dem Zinkstab (a). Andererseits können sich Zinkionen aus der Lösung unter Elektronenaufnahme am Zinkstab abscheiden, was dann dort zu einem Elektronenmangel führt (b).



Die Tendenz, nach (a) zu reagieren, hängt von der Stärke der Metallbindung im Zinkstab ab und damit von der Art des Metalls. Und die Tendenz, nach (b) zu reagieren, wird größer, wenn die Konzentration $c(\text{Zn}^{2+})$ zunimmt. Allgemein werden dabei der Metallstab als *Elektrode* und die Lösung als *Elektrolyt* bezeichnet. An der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt bildet sich eine Potenzialdifferenz aus, die charakteristisch für die jeweilige Kombination Metall / Metallionenlösung ist. Solch eine Kombination wird auch *Halbzelle* oder *Halbelement* genannt. Die Potenzialdifferenz wird jetzt dem jeweiligen System Metall / Metallionenlösung zugeordnet und ist sein *Elektrodenpotenzial*.

Das Elektrodenpotenzial ist ein Maß für die Oxidations- bzw. Reduktionskraft einer Kombination Metall / Metallionenlösung.

Je höher ein Elektrodenpotenzial ist, desto leichter können Elektronen von den Metallionen (oxidierte Form) aufgenommen werden. Und je nie-

driger ein Elektrodenpotenzial ist, desto leichter können Elektronen vom Metall (reduzierte Form) abgegeben werden. Demnach hat ein korrespondierendes Redoxpaar als Ganzes betrachtet ein bestimmtes Oxidations- bzw. Reduktionsvermögen. Ein Elektrodenpotenzial lässt sich quantitativ mit der *Nernstschen* Gleichung berechnen, sie lautet:

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{a(\text{Ox})}{a(\text{Red})} \quad (8.2)$$

Hierin bedeuten:

| | |
|-----------------|--|
| E | Elektrodenpotenzial in der Einheit Volt |
| E^0 | Standardpotenzial = Elektrodenpotenzial in der Einheit Volt für die Metallionenaktivität $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ |
| R | Molare Gaskonstante: $8,3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ |
| T | Thermodynamische Temperatur in Kelvin |
| z | Anzahl der pro reagierendem Teilchen ausgetauschten Elektronen |
| F | <i>Faraday</i> -Konstante: $96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ einwertiger Ionen (s. Kap. 8.6.4) |
| $a(\text{Ox})$ | Aktivität der oxidierten Form (Metallionen) in $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ |
| $a(\text{Red})$ | Aktivität der reduzierten Form (Metall) in $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ |

Der Faktor vor dem Logarithmus in der Nernstschen Gleichung hat nach einer Umrechnung der angegebenen Einheiten ebenfalls die Einheit Volt. Und für die Aktivitäten werden nur die Zahlenwerte ohne ihre Einheit eingesetzt. Die übliche Form der Nernstschen Gleichung erhält man, wenn der natürliche in den dekadischen Logarithmus ($\ln = 2,303 \cdot \lg$) umgewandelt wird. Da ferner die Aktivität eines reinen Stoffes (hier des Metalls) gleich 1 gesetzt werden kann, ergibt sich insgesamt für eine Temperatur von 298,15 K:

$$E = E^0 + \frac{0,059 \text{ Volt}}{z} \cdot \lg a(\text{Ox}) \quad (8.3)$$