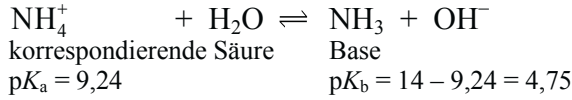
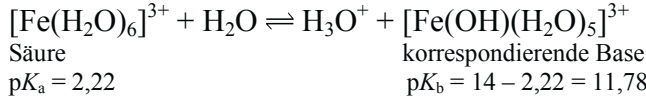


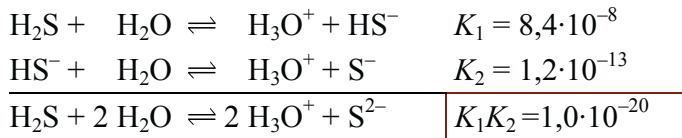
Aus dem  $pK_a$  der *korrespondierenden Säure* kann man den  $pK_b$  der Base berechnen und umgekehrt.



Viele *hydratisierte Metallionen* wirken als Säuren:



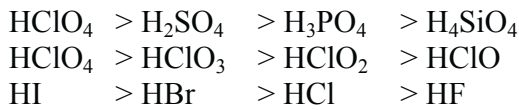
Bei *mehrwertigen Säuren und Basen*, die in mehreren Stufen dissoziieren, dürfen die Dissoziationskonstanten multipliziert werden. Beispiel: Schwefelwasserstoff in Wasser.



### 7.5.3 Supersäuren

*Sauerstoffsäuren* mit vielen O- und wenigen H-Atomen sind nach BELL besonders stark. *Nichtsauerstoffsäuren* mit polarisierbarem Zentralatom (wenig elektronegativ) wirken stark, weil das H-Atom leicht abdissoziieren kann.

Für  $\text{H}_m\text{YO}_{n+m} = \text{YO}_n(\text{OH})_m$  gilt:  $pK_a \approx 8 - 5n$



← Säurestärke wächst ( $pK_a$  wird negativer)

**Supersäuren** heißen Säuren „stärker als Schwefelsäure“, z. B. Gemische starker LEWIS-Säuren ( $\text{SO}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{AsF}_5$ ,  $\text{SbF}_5$ ) und starker BRÖNSTED-Säuren ( $\text{HSO}_3\text{F}$ ,  $\text{HClO}_4$ ).

*Magische Säure* zwingt sogar Schwefel-, Kohlen-, Ameisensäure, Formaldehyd und Fluorbenzol Protonen auf und spaltet  $\text{H}_2$  in Hydrid. Das supersaure  $\text{H}_2\text{SO}_3\text{F}^+$ -Kation entsteht durch Autoprotolyse von Fluorsulfonsäure  $\text{HSO}_3\text{F}$ , indem das  $\text{SO}_3\text{F}^-$ -Anion durch Anlagerung an  $\text{SbF}_5$  aus dem Gleichgewicht abgezogen wird.

Die HAMMETT-Säurefunktion  $H_0$  misst die protonierende Wirkung einer Supersäure auf eine schwache Indikatorbase B (*p*-Nitroanilin). In hochverdünnter Lösung wird die Basenrestkonzentration spektroskopisch bestimmt.

$H_0 = pK_{a,B} - \log \frac{c(\text{BH}^+)}{c(\text{B})}$	▼ HAMMETT-Säurefunktion $H_0$	
$pK_{a,B} = -\log \frac{c(\text{H}^+)c(\text{B})}{c(\text{BH}^+)}$	$\text{HSO}_3\text{F} + 25 \text{ mol-\% SbF}_5$	-21,5
	$\text{HF} + 0,6 \text{ mol-\% SbF}_5$	-21,1
	$\text{HSO}_3\text{F}$	-15
	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$	-15
	$\text{H}_2\text{SO}_4$	-12
	$\text{HF}$	-11
In wässriger Lösung:	$\text{HF} + 1 \text{ mol/l NaF}$	8,4
$H_0 = \text{pH} - \log \frac{\gamma(\text{B})}{\gamma(\text{BH}^+)}$	$\text{H}_3\text{PO}_4$	5,0
$\gamma$ Aktivitätskoeffizient	$\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 63\%}$	4,9
	$\text{HCOOH}$	2,2

▼ Säureexponent			
Stärke	Säure (25 °C)	$pK_a$	
extrem schwach	$\text{H}_2 (\rightarrow \text{H}^+ + \text{H}^-)$	39	
sehr schwach	$\text{HS}^-$	12,98	
	$\text{HPO}_4^{2-}$	12,36	
	$\text{HAsO}_4^{2-}$	11,50	
	$\text{H}_2\text{O}_2$	11,65	
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$	10,67	
	$\text{HIO}$	10,64	
	$\text{CH}_3\text{NH}_3^+$	10,59	
	schwach	$\text{HCO}_3^-$	10,33
		Phenol	9,98
	mittelstark	$\text{H}_2\text{SiO}_3$	9,91
$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$		9,78	
$\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$		9,32	
$\text{H}_3\text{AsO}_3$		9,29	
$\text{NH}_4^+$		9,24	
$\text{H}_3\text{BO}_3$		9,24	
$\text{HCN}$		9,22	
$\text{HBrO}$		8,62	
$\text{HSO}_3^-$		8,32	
$\text{N}_2\text{H}_5^+$		7,94	
$\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$		7,8	
$\text{HClO}$		7,40	
$\text{H}_2\text{PO}_4^-$		7,20	
$\text{HSO}_3^-$		7,20	
$\text{H}_2\text{S}$		7,02	
$\text{H}_2\text{AsO}_4^-$		6,94	
$\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$		6,70	
$\text{H}_2\text{CO}_3$		6,35	
$\text{NH}_3\text{OH}^+$		5,96	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$		5,18	
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$		4,87	
$\text{Al}^{3+}(\text{aq})$		4,85	
<b><math>\text{CH}_3\text{COOH}</math></b>		4,76	
$\text{HN}_3$		4,72	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$ (Anilin)		4,61	
$\text{HOOC-COO}^-$		4,29	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$		4,21	
$\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$		3,95	
$\text{HCOOH}$		3,74	
stark		<b><math>\text{HF}</math></b>	3,17
		$\text{HNO}_2$	3,14
		$\text{V}^{3+}(\text{aq})$	2,9
		$\text{ClCH}_2\text{COOH}$	2,87
		$\text{CH}_2(\text{COOH})_2$	2,85
		$\text{H}_2\text{SeO}_3$	2,62
		$^+\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	2,35
		$\text{H}_3\text{AsO}_4$	2,19
		$\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$	2,17
		<b><math>\text{H}_3\text{PO}_4</math></b>	2,13
		$\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7^-$	2,10
	<b><math>\text{HSO}_4^-</math></b>	1,99	
	$\text{HClO}_2$	1,94	
	<b><math>\text{H}_2\text{SO}_3</math></b>	1,90	
	$\text{H}_2\text{SeO}_4^-$	1,7	
$(\text{COOH})_2$	1,25		
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	0,91		
$\text{HSCN}$	0,85		
$\text{U}^{4+}(\text{aq})$	0,68		
sehr stark	$\text{H}_2\text{CrO}_4$	-0,98	
	<b><math>\text{HNO}_3</math></b>	-1,37	
	<b><math>\text{HClO}_3</math></b>	-2,7	
	<b><math>\text{H}_2\text{SO}_4</math></b>	-3	
extrem stark	<b><math>\text{HCl}</math></b>	-7	
	<b><math>\text{HClO}_4</math></b>	-10	

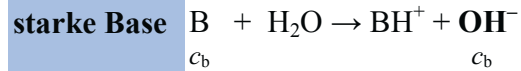
### ▼ pH-Rechnung in wässriger Lösung

a = Säure, b = Base, S = Salz, z = Zahl der starken Dissoziationsstufen, x = Stoffumsatz (mol/l)



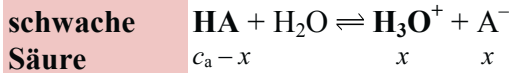
$$\text{pH} = -\log c(\text{H}_3\text{O}^+) = -\log(z \cdot c_a)$$

*Beispiel:* Salzsäure, Schwefelsäure  
 pH(0,01 mol/l HCl od. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 2



$$\text{pH} = 14 + \log c(\text{OH}^-) = 14 + \log(z \cdot c_b)$$

*Beispiel:* Natronlauge  
 pH(0.01 mol/l NaOH) = 12

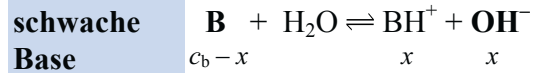


$$K_a = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c_a - c(\text{H}_3\text{O}^+)} \approx \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+)^2}{c_a}$$

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = -\frac{K_a}{2} + \sqrt{\left(\frac{K_a}{2}\right)^2 + K_a c_a} \approx \sqrt{K_a c_a}$$

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_a - \log c_a}{2}$$

*Beispiel:* Essigsäure  
 pH(0,1 mol/l CH<sub>3</sub>COOH, pK<sub>a</sub> 4,75) = 2,87



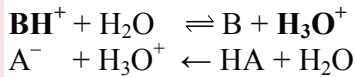
$$K_b = \frac{c(\text{BH}^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c_b - c(\text{OH}^-)} \approx \frac{c(\text{OH}^-)^2}{c_b}$$

$$c(\text{OH}^-) = -\frac{K_b}{2} + \sqrt{\left(\frac{K_b}{2}\right)^2 + K_b c_b} \approx \sqrt{K_b c_b}$$

$$\text{pH} = 14 - \frac{\text{p}K_b - \log c_b}{2}$$

*Beispiel:* Ammoniakwasser  
 pH(0,1 mol/l NH<sub>3</sub>, pK<sub>b</sub> 4,76) = 11,12

**saures Salz** Hydrolysegleichgewicht: Träger der einer *starken Säure* und schwachen Base  
 Acidität ist das *Basenkation*! Das Säureanion hat keine Tendenz zur Rückbildung der starken Säure.

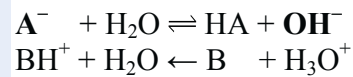


$$K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{B})}{c(\text{BH}^+)} \approx \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+)^2}{c_s}$$

$$\text{pH} = \frac{14 - \text{p}K_b - \log c_s}{2}$$

*Beispiel:* Ammoniumchlorid  
 pH(0,5 mol/l NH<sub>4</sub>Cl, pK<sub>b</sub> 4,76) = 4,77

**basisches Salz** Träger der Basizität ist das *Säureanion*! Das *Basenkation* hat keine Tendenz zur Rückbildung der starken Base.  
 einer *starken Base* und schwachen Säure

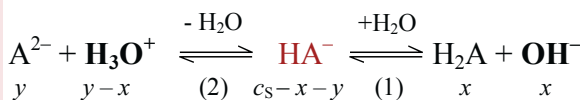


$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{c(\text{HA}) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{A}^-)} \approx \frac{c(\text{OH}^-)^2}{c_s}$$

$$\text{pH} = \frac{14 + \text{p}K_a + \log c_s}{2}$$

*Beispiel:* Natriumacetat  
 pH(0,5 mol/l CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>Na, pK<sub>a</sub> 4,75) = 9,2

**Ampholyt:** Mehrwertige Säuren (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Aminosäuren) bilden amphiprotische Ionen. Diese können sowohl als Säure wie als Base wirken, z. B.  
 HA<sup>-</sup> = HPO<sub>4</sub><sup>-</sup>, HS<sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Zwitterionen von Aminosäuren am isoelektrischen Punkt IEP.



$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_{a,1} + \text{p}K_{a,2}}{2} = \frac{\text{p}K_a + (14 - \text{p}K_b)}{2}$$

$$K_{a,1} = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{HA}^-)}{c(\text{H}_2\text{A})}, \quad K_{a,2} = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{A}^{2-})}{c(\text{HA}^-)}, \quad c(\text{H}_3\text{O}^+) = c(\text{A}^{2-}) - c(\text{H}_2\text{A})$$

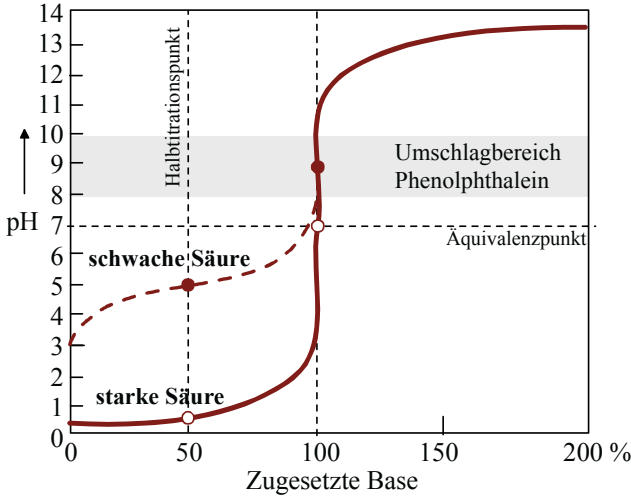
*Beispiele:* Ammoniumacetat: pH(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>NH<sub>4</sub>, pK<sub>a</sub>: 9,24, pK<sub>b</sub> 4,76) = 7,0  
 Natriumhydrogencarbonat: pH(NaHCO<sub>3</sub>, pK<sub>a,1</sub> 6,3, pK<sub>a,2</sub> 10,2) = 8,25  
 Glycin: IEP = pH(H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>COOH, pK<sub>a,1</sub> 2,35, pK<sub>a,2</sub> 9,78) = 6,06

▼ pH-Berechnung von Titrationskurven

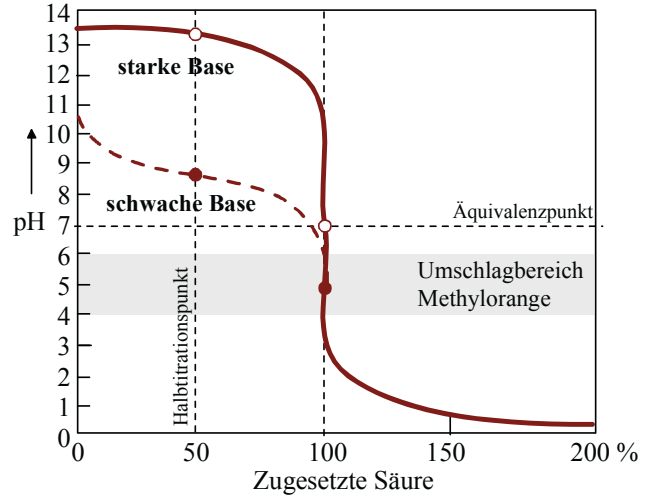
Titrationen folgen allgemein einer logarithmischen Funktion:  $y = \ln \frac{x}{1-x}$

a = Säure, b = Base, S = Salz,  $V_0$  vorgelegtes Probenvolumen

**Titration von Säuren mit starken Basen (Alkalimetrie)**



**Titration von Basen mit Säuren (Acidimetrie)**



**Starke Säure vorgelegt**

Kurvenform	symmetrisch S-förmig
Start ▶ 7.6	$\text{pH}(\text{starke Säure}) \geq 0$
Neutralisation Volumen $V_1$ bis zum ÄP	$c(\text{H}_3\text{O}^+) = \frac{V_0 c_a - V_1 c_b z_b / z_a}{V_0 + V_1} + 10^{-7}$
Äquivalenzpunkt	$\text{pH} = 7$ (neutrale Salzlösung)
Überschuss Volumen $V_2$ nach ÄP	$c(\text{OH}^-) = \frac{V_2 \cdot c_b}{V_0 + V_1 + V_2} + 10^{-7}$

**Starke Base vorgelegt**

Kurvenform	symmetrisch Z-förmig
Start ▶ 7.6	$\text{pH}(\text{starke Base}) \leq 14$
Neutralisation Volumen $V_1$ bis zum ÄP	$c(\text{OH}^-) = \frac{V_0 c_b - V_1 c_a z_a / z_b}{V_0 + V_1} + 10^{-7}$ $\text{pH} = -\log c(\text{H}_3\text{O}^+)$
Äquivalenzpunkt	$\text{pH} = 7$ (neutrale Salzlösung)
Überschuss Volumen $V_2$ nach ÄP	$c(\text{H}_3\text{O}^+) = \frac{V_2 \cdot c_a}{V_0 + V_1 + V_2} + 10^{-7}$ $\text{pH} = 14 - \log c(\text{OH}^-)$

**Schwache Säure**

Kurvenform	unsymmetrisch S-förmig
Start ▶ 7.6	$\text{pH}(\text{schwache Säure}) < 7$
Neutralisation (Volumen $V_1$ )	$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{c_a}{c_s}$
Halbtitrationspunkt	$\text{pH} = \text{p}K_a$ , weil $c_a = c_s$
Äquivalenzpunkt	$\text{pH} > 7$ (basische Salzlösung)
Überschuss (Volumen $V_2$ )	$c(\text{OH}^-) = \frac{(V_1 + V_2) \cdot c_b}{V_0 + V_1 + V_2} + \sqrt{\frac{K_w c_a}{K_a}}$

**Schwache Base**

Kurvenform	unsymmetrisch Z-förmig
Start ▶ 7.6	$\text{pH}(\text{schwache Base}) > 7$
Neutralisation (Volumen $V_1$ )	$\text{pH} = 14 - \text{p}K_b + \log \frac{c_b}{c_s}$
Halbtitrationspunkt	$\text{pH} = 14 - \text{p}K_b$ , weil $c_b = c_s$
Äquivalenzpunkt	$\text{pH} < 7$ (saure Salzlösung)
Überschuss (Volumen $V_2$ )	$c(\text{OH}^-) = \frac{(V_1 + V_2) \cdot c_a}{V_0 + V_1 + V_2} + \sqrt{\frac{K_w c_b}{K_b}}$

**Saures Salz (einer schwachen Base)**

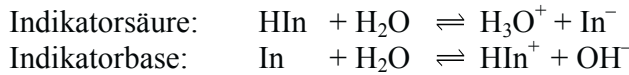
Start ▶ 7.6	$c(\text{H}_3\text{O}^+) = \sqrt{K_a c_s} = \sqrt{\frac{K_w c_s}{K_b}}$
Neutralisation	$\text{pH} = 14 - \text{p}K_b + \log \frac{c_b}{c_s}$
Äquivalenzpunkt	$c(\text{OH}^-) = \sqrt{K_b c_b}$
Überschuss	$c(\text{OH}^-) = \frac{(V_1 + V_2) \cdot c_a}{V_0 + V_1 + V_2} + \sqrt{K_b c_b}$

**Basisches Salz (einer schwachen Säure)**

Start ▶ 7.6	$c(\text{OH}^-) = \sqrt{K_b c_s} = \sqrt{\frac{K_w c_s}{K_a}}$
Neutralisation	$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{c_a}{c_s}$
Äquivalenzpunkt	$c(\text{H}_3\text{O}^+) = \sqrt{K_a c_a}$
Überschuss	$c(\text{H}_3\text{O}^+) = \frac{(V_1 + V_2) \cdot c_b}{V_0 + V_1 + V_2} + \sqrt{K_a c_a}$

## 7.8 Indikatoren und pH-Puffer

Indikatoren zeigen durch Farbumschlag den Endpunkt einer Titration an. Neutralisationsindikatoren sind farbige, schwache, organische Säuren oder Basen mit dem Protolysegleichgewicht:



$$\left. \begin{aligned} \frac{c(\text{In}^-)}{c(\text{HIn})} = \frac{K_1}{c(\text{H}_3\text{O}^+)} \end{aligned} \right\} \begin{aligned} & \text{Umschlag:} \\ & < 1 \text{ im sauren Milieu} \\ & > 1 \text{ im basischen Milieu} \end{aligned}$$

**Beispiel:** Welcher Bruchteil des Phenolphthaleins ( $K_1 = 3,16 \cdot 10^{-10}$ ) ist in 0,1 mol/l Natriumacetatlösung ( $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ) gefärbt?

- Natriumacetat als basisches Salz ▶ 7.6

$$\text{pH} = \frac{14 + \text{p}K_a - \log c_s}{2} = \frac{14 - \log 1,8 \cdot 10^{-5} + \log 0,1}{2} = 8,87$$

- Anteil des gefärbten Indikators:

$$\frac{c(\text{In}^-)}{c(\text{HIn}) + c(\text{In}^-)} = \frac{1}{1 + c(\text{HIn})/c(\text{In}^-)} = \frac{1}{1 + 10^{-\text{pH}}/K_1} \approx 19\%$$

Saure **pH-Puffer** bestehen aus einer schwachen Säure und dem Salz dieser Säure mit einer starken Base. Basische Puffer bestehen aus einer schwachen Base und dem Salz dieser Base mit einer starken Säure. Wichtige Puffersysteme sind Säure-Base-Paare wie Essigsäure/Acetat und  $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ , ferner die Ampholyte  $\text{HCO}_3^-$  und  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ .

Puffer dämpfen pH-Änderungen bei Säure- oder Laugenzusatz in wässriger Lösung. Erst beim Überschreiten der Pufferkapazität ändert sich der pH-Wert sprunghaft.

Die HENDERSON-HASSELBALCH-Gleichung oder **Puffergleichung** beschreibt die pH-Änderung in Pufferlösungen.

Saurer Puffer	Basischer Puffer
$\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$ $c_a - x \qquad \qquad x \qquad c_s + x$ $K_a = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c_a - c(\text{H}_3\text{O}^+)}$ $c_a \gg c(\text{H}_3\text{O}^+) \text{ und } c_s \approx c(\text{A}^-)$ $\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{c_s \pm x}{c_a \mp x}$	$\text{B} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BH}^+ + \text{OH}^-$ $c_b - x \qquad \qquad c_s + x \qquad x$ $K_b = \frac{c(\text{BH}^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c_b - c(\text{OH}^-)}$ $c_b \gg c(\text{OH}^-) \text{ und } c_s \approx c(\text{BH}^+)$ $\text{pOH} = \text{p}K_b + \log \frac{c_s \pm x}{c_b \mp x}$ $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$

**Beispiel: Acetatpuffer** je 0,1 mol/l Essigsäure und Natriumacetat:

$$\text{pH} = 4,75$$

Zugabe von 100 ml 0,1-molarer Lauge ( $x = +0,01$ ):  $\text{pH} = 4,83$

Zugabe von 100 ml 0,1-molarer Säure ( $x = -0,01$ ):  $\text{pH} = 4,65$

**Beispiel: Ammoniakpuffer:** je 0,1 mol/l Ammoniak und

Ammoniumchlorid:  $\text{pOH} = 4,76$

Zugabe von 100 ml 0,1-molarer Lauge ( $x = +0,01$ ):  $\text{pOH} = 4,85$

Zugabe von 100 ml 0,1-molarer Säure ( $x = -0,01$ ):  $\text{pOH} = 4,67$

Indikator	Farbe		pH-Umschlag	pK <sub>a</sub>
	sauer	basisch		
Malachitgrün	gelb	grün	0 – 2,0	
Brilliantgrün	gelb	grün	0 – 2,6	
Eosin gelblich	gelb	grün	0 – 3	
Erythrosin B	orange	rot	0 – 3,6	
Methylgrün	gelb	blau	0,1–2,3	
Methylviolett	gelb	violett	0,1–2,7	
Pikrinsäure	farblos	gelb	0,2–1,0	
Kresolrot	rosa	gelb	0,2–1,8	
<b>Kristallviolett</b>	gelb	violett	0,8–2,6	
Fuchsin	gelb	rosa	1,0–3,1	
Thymolblau	rot	gelb	1,2–2,8	
p-Xylenolblau	rot	gelb	1,2–2,8	
m-Kresolpurpur	rot	gelb	1,2–2,8	
<b>Eosin bläulich</b>	farblos	rosa	1,4–2,4	
Chinaldinrot	farblos	rosa	1,4–3,2	
2,3-Dinitrophenol	farblos	gelb	2,8–4,7	
4-(Dimethylamino)azobenol	rot	gelb-orange	2,9–4,0	
Bromphenolblau	gelb	purpur	3,0–4,6	
<b>Methylorange</b>	rot	orange	3,1–4,4	3,7
Bromkresolgrün	gelb	blau	3,8–5,4	
2,5-Dinitrophenol	farblos	gelb	4,0–5,8	
Alizarinsulfonsäure	gelb	violett	4,3–6,3	
Methylrot	rot	orange	4,4–6,2	5,1
Carminsäure	gelb	violett	4,8–6,2	
Chlorphenolrot	gelb	purpur	4,8–6,4	
2-Nitrophenol	farblos	gelb	5,0–7,0	
<b>Lackmus</b>	rot	blau	5,0–8,0	
Hämatoxylin	gelb	violett	5,0–7,2	
Bromkresolpurpur	gelb	purpur	5,2–6,8	
Bromphenolrot	orange	purpur	5,2–6,8	
4-Nitrophenol	farblos	gelb	5,4–7,5	
Bromxylenolblau	gelb	blau	5,7–7,4	
Alizarin	gelb	rot	5,8–7,2	
<b>Bromthymolblau</b>	gelb	blau	6,0–7,6	7,0
Phenolrot	gelb	rot	6,4–8,2	
3-Nitrophenol	farblos	orange	6,6–8,6	
Neutralrot	rot	orange	6,8–8,0	
Kresolrot	orange	purpur	7,0–8,8	8,3
Curcumin	gelb	rot	7,4–8,8	
m-Kresolpurpur	gelb	purpur	7,4–9,0	
Thymolblau	gelb	blau	8,0–9,6	
p-Xylenolblau	gelb	blau	8,0–9,6	
<b>Phenolphthalein</b>	farblos	rot	8,2–9,8	9,6
1-Naphtolbenzein	orange	blau	8,2–10,0	
Thymolphthalein	farblos	blau	9,3–10,5	
Anilinblau WS	blau	farblos	9,4–14,0	
Alizarin gelb	hellgelb	orange	10,0–12,1	
Alizarin	rot	purpur	10,1–12,1	
Curcumin	rot	orange	10,2–11,8	
Titangelb	gelb	rot	11,0–13,0	
Indigocarmin	blau	gelb	11,5–14,0	
Epsilonblau	orange	violett	11,6–13,0	

### ▼ pH von Standardpufferlösungen (25 °C)

Kaliumoxalat	0,05 mol/l	1,68
Kaliumhydrogentartrat	gesättigt	3,56
Kaliumhydrogenphthalat	0,05 mol/l	4,01
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0,025 mol/l	6,86
Natriumtetraborat	0,01 mol/l	9,18

## 7.9 Konzentrationsmaße

**Molare Konzentration**, *Molarität* oder Stoffmengenkonzentration nennt man die in einen Liter *Lösung* eingewogene Stoffmenge. Eine 1-molare Lösung wird hergestellt durch Auflösen von 1 mol eines Stoffes auf exakt 1 l Lösung (bei 20 °C). Man füllt im Messkolben bis zum Eichstrich mit Wasser auf. Die Molarität ist temperaturabhängig, weil sich Lösungen beim Erwärmen ausdehnen. Andere Konzentrationsmaße stehen in einfachen Beziehungen (SI-Einheiten einsetzen!).

$$c = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{\beta}{M} = \frac{\rho \cdot w}{M} = \frac{\rho \cdot x_i}{\sum_{i=1}^N x_i M_i} = \frac{\rho \cdot b}{1 + M \cdot b}$$

Gebräuchliche Einheit der Konzentration ist „Mol pro Liter“.

$$1 \text{ mol/l} = 1 \text{ mmol/ml} = 1 \text{ kmol/m}^3 = 0,001 \text{ mol/cm}^3$$

Die **Äquivalentkonzentration** – früher *Normalität* – ersetzen wir beim praktischen Rechnen durch die im Internationalen Einheitensystem (SI) definierte molare Konzentration.

„Normalität“  $c_e$  = „Molarität“  $c$  · Äquivalentzahl  $z$

Auf dem Äquivalentbegriff beruhen Definitionen wie:

Gleiche Volumina äquivalenter Säuren und Basen neutralisieren einander. Gleiche Volumina gleich „normaler“ Lösungen sind einander äquivalent.

Die **Molalität**  $b$  – früher „Kilogramm-Molarität“ – ist ein temperaturunabhängiges Konzentrationsmaß für Lösungen. Sie bezieht sich auf die Lösungsmittelmasse (nicht das Volumen).  $b$  gibt die Zahl der Mole an, die in 1 kg *Lösungsmittel* (nicht Lösung!) gelöst sind. Sie wird eher selten verwendet.

Die **Massenkonzentration**  $\beta$  oder *Partialdichte* – nicht zu verwechseln mit der Dichte – gibt die Masse des gelösten Stoffes in einem Liter Lösung (in g/l) an.

Maximale Arbeitsplatzkonzentrationen (MAK-Werte) werden in mg/m<sup>3</sup> angegeben. Umrechnung für ideale Gase und Lösungsmitteldämpfe:

$$\frac{\beta}{\text{mg/m}^3} = \frac{M}{V_m} \cdot \frac{\sigma}{\text{ml/m}^3}$$

Der **Massenanteil**  $w$  oder „Massenbruch“, früher in Gewichtsprozent angegeben, bezeichnet die Masse eines gelösten Stoffes in 100 g Lösung.  $w$  und  $\beta$  sind nicht gleich!

Der **Molenbruch**  $x$  – das Stoffmengenverhältnis (► 6.6.2) – gibt in Mehrstoffsystemen die Zahl der Mole eines Stoffes, bezogen auf die Gesamtmenge aller Stoffe im Gemisch an.

**Beispiel:** In Wasser lösen sich an Kohlendioxid  $x(\text{CO}_2) = 6,14 \cdot 10^{-4} = 0,0614 \text{ mol}\%$  oder  $w(\text{CO}_2) = \frac{x}{1-x} \cdot \frac{44}{18} = 0,15 \text{ \%}$  oder  $\beta = \rho \cdot w = 1,5 \text{ g/l}$ .



„Ein-molare“ Schwefelsäure enthält 1 mol = 98,08 g Schwefelsäure im Liter.

$$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol/l}$$

„Ein-normale“ Schwefelsäure enthält 1 Äquivalent (eq) = ½ mol = 49,04 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im Liter.  $z = 2$ , weil H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zwei Protonen enthält.

$$c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,5 \text{ mol/l}$$

„Ein-molare“ Schwefelsäure enthält 1 mol = 98,08 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in 1 Kilogramm Wasser.

$b$	Molalität	(mol/kg)
$c$	Konzentration	(mol/l = kmol/m <sup>3</sup> )
$n$	Stoffmenge	(mol = 0,001 kmol)
$M$	molare Masse	(g/mol = kg/kmol)
$m$	Einwaage	(kg = 0,001 g)
$V$	Lösungsvolumen	(m <sup>3</sup> = 1000 l)
$V_m$	molares Volumen	(m <sup>3</sup> /mol)
$w$	Massenanteil	(%)
$x$	Molenbruch	(mol/mol = 1)
$z$	Äquivalentzahl, „Wertigkeit“	
$\beta$	Massenkonzentration	(g/l = kg/m <sup>3</sup> )
$\rho$	Dichte der Lösung	(g/cm <sup>3</sup> = 1000 kg/m <sup>3</sup> )
$\sigma$	Volumenkonzentration	(m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> )
$i$	Komponente (gelöster Stoff, Lösungsmittel).	

### ▼ Veraltete Gehaltsangaben

Parts per million (by volume)

$$1 \text{ ppm} = 10^{-6} \frac{\text{kg}}{\text{kg}} = 1 \frac{\text{mg}}{\text{kg}} \approx 1 \frac{\text{mg}}{\text{l}} = 10^{-4} \%$$

$$1 \text{ ppmV} = 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{m}^3} = 1 \frac{\text{ml}}{\text{m}^3}$$

Parts per billion

$$1 \text{ ppb} = 10^{-9} \frac{\text{kg}}{\text{kg}} = 1 \frac{\mu\text{g}}{\text{kg}} = 1 \frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$$

**5%ige** Kochsalzlösung entsteht durch Lösen von 5 g NaCl in 95 g Wasser (**100 g Lösung**).

$$w(\text{NaCl}) = 5 \%$$

Multiplizieren mit der Dichte der Lösung führt auf die Massenkonzentration:

$$\beta(\text{NaCl}) = 1000 \text{ g/l} \cdot 0,05 = 50 \text{ g/l}$$



### ▼ Mengen- und Konzentrationsbegriffe für Lösungen und Gemische (DIN)

	Gelöster Stoff in Lösung	Ideales Gas	Einheiten
<b>Stoffmenge</b>	$n = \frac{m}{M}$	(i Komponente)	mol
<b>Molare Masse</b> („Molmasse“)	$M = \frac{m}{n}$	$\bar{M} = \sum x_i M_i$	$\frac{\text{g}}{\text{mol}} = \frac{\text{kg}}{\text{kmol}}$
<b>Molares Volumen</b> („Molvolumen“)		$V_m = \frac{V}{n} = \frac{M}{\rho}$	$\frac{\ell}{\text{mol}} = \frac{\text{m}^3}{\text{kmol}}$
<b>Molare Konzentration</b> (Stoffmengenkonz.)	$c = \frac{n}{V_L} = \frac{\beta}{M} = \frac{\rho b}{1 + Mb}$		$\frac{\text{mol}}{\ell} = \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3}$
<b>Massenkonzentration</b> (Partialdichte)	$\beta = \frac{m}{V_L} = cM = \bar{\rho}w$	$\beta = x\rho$	$\frac{\text{g}}{\ell} = \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} = \frac{\text{mg}}{\text{cm}^3}$
<b>Dichte</b>	$\rho = \frac{m}{V}$	$\rho = \frac{M}{V_m}$	$\frac{\text{g}}{\ell} = \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} = \frac{\text{mg}}{\text{cm}^3}$
<b>Volumenkonzentration</b>	$\sigma = \frac{V}{V_L}$	$\bar{\rho} = \sum \beta_i$	$\frac{\ell}{\ell} = \frac{\text{m}^3}{\text{m}^3}$
<b>Teilchenzahlkonzentration</b>	$C = \frac{N}{V_L}$		$\text{m}^{-3}$
<b>Molenbruch</b> (Stoffmengenanteil)	$x = \frac{n}{\sum n_i} = \frac{c}{c_L} = \frac{w/M}{\sum \frac{w_i}{M_i}}$	$x \approx \varphi$	$\frac{\text{mol}}{\text{mol}} = 1 = 100\%$
<b>Massenanteil</b> (früher Gew.-%)	$w = \frac{m}{m_{\text{ges}}} = \frac{\beta}{\bar{\rho}} = \frac{xM}{\sum x_i M_i}$	$w = \frac{\varphi\rho}{\bar{\rho}} = \frac{cM}{\bar{\rho}}$	$\frac{\text{kg}}{\text{kg}} = 1 = 100\%$
<b>Volumenanteil</b> (früher Vol.-%)	$\varphi = \frac{V}{V_{L,0}}$		$\frac{\text{m}^3}{\text{m}^3} = 1 = 100\%$
<b>Teilchenzahlanteil</b>	$X = \frac{N}{N_{\text{ges}}} = \frac{x}{\text{mol}}$		1 = 100%
<b>Stoffmengenverhältnis</b> (Molbeladung)	$r_{ik} = \frac{n_i}{n_k} = \frac{x_i}{1 - x_i}$		$\frac{\text{mol}}{\text{mol}} = 1 = 100\%$
<b>Massenverhältnis</b> (Massenbeladung)	$\xi_{ik} = \frac{m_i}{m_k} = \frac{w_i}{1 - w_i}$		$\frac{\text{kg}}{\text{kg}} = 1 = 100\%$
<b>Volumenverhältnis</b>	$\Psi_{ik} = \frac{V_i}{V_k}$		$\frac{\text{m}^3}{\text{m}^3} = 1 = 100\%$
<b>Teilchenzahlverhältnis</b>	$R_{ik} = \frac{N_i}{N_k}$		1 = 100%
<b>Molalität</b>	$b = \frac{n}{m_{Lm}} = \frac{c}{\bar{\rho} - Mc}$		$\frac{\text{mol}}{\text{kg}}$

Die Zahlenwerte von  $x$  und  $X$  sind gleich, ebenso  $r_{ij}$  und  $R_{ik}$ . Die Konzentration  $\sigma$  berücksichtigt eine Volumenänderung beim Mischen, der Volumenanteil  $\varphi$  nicht!  $\bar{\rho}$  ist die Dichte der Mischung,  $\rho$  die Dichte des gelösten Stoffes.