

Konkrete Beispiele: Es soll mit den vorher genannten Näherungsformeln gerechnet werden!
Die Ergebnisse der "exakten" Rechnung (Berücksichtigung aller Gleichgewichte) werden zum Vergleich angegeben. (Teilweise Aufgaben "A" mit anschließenden Lösungen "L")

10. Starke Säuren und Basen

A1 NaOH, $c = 10^{-2}$

A2 NaOH, $2 \cdot 10^{-7}$

A3 HCl, $c = 10^{-10}$.

L1 NaOH, $c = 10^{-2}$: Benutzt: (2-2) $pOH = -\log(10^{-2}) = 2$; $pH = 12$; "exakt": **12**

L2 NaOH, $c = 2 \cdot 10^{-7}$: (2-7) oder (2-8), weil c im Bereich $\sqrt{K_W}$; "exakt" $pH = 7,383$

(2-7): aus Base allein $[OH^-] = 2 \cdot 10^{-7}$; damit gesamt $[OH^-] = 3 \cdot 10^{-7}$

$pOH = 6,523$; $pH = 7,477$;

$$(2-8): x = -\frac{c}{2} + \sqrt{\frac{c^2}{4} + K_W} = -10^{-7} + \sqrt{10^{-14} + 10^{-14}} = 4,142 \cdot 10^{-8}$$

$pOH = -\log(x + c) = -\log(2,414 \cdot 10^{-7})$; $pOH = 6,617$; $pH = 7,383$

L3 HCl, $c = 10^{-10}$: deutlich $< \sqrt{K_W}$; "exakt" $pH = 6,9998$

$$(2-6) x = -5 \cdot 10^{-11} + \sqrt{2,5 \cdot 10^{-21} + 10^{-14}} = 9,995 \cdot 10^{-8}$$

$pH = -\log(1,0005 \cdot 10^{-7})$; $pH = 6,9998$

(2-5) liefert **6,9996** (auch "sehr gut"),

(2-1) liefert die völlig falsche alkalische (!) Lösung $pH = 10$.

(Bei dieser geringen Konzentration kann man auch einfach argumentieren, "HCl liefert, verglichen mit H_2O vernachlässigbar wenig H^+ , also bleibt es bei $pH = 7,00$ ")

11. schwache Säuren und Basen

A1 Ameisensäure HCOOH, $pK_S = 3,75$, $c_S = 50 \text{ mmol/l}$

A2 Essigsäure CH_3COOH , $pK_S = 4,75$, $c_S = 50 \mu\text{mol/l}$

A3 Ammoniak NH_3 , $pK_B = 4,75$, $c_B = 50 \text{ nmol/l}$

L1 $c_S = 5 \cdot 10^{-2}$ ist noch ca. 100-mal größer als K_S . (3-1) ist noch anwendbar.

$pH = 1/2 \{ 3,75 - \log(0,05) \} = 2,526 \dots \approx 2,53$; "exakt" $2,539 \approx 2,54$

L2 $c_S = 5 \cdot 10^{-5}$ ist im Bereich K_S . (3-1) ist dann ungenau; $pH = 4,53$

$$(3-3) [H^+] = -\frac{K_S}{2} + \sqrt{\frac{K_S^2}{4} + c_S K_S} = -8,89 \cdot 10^{-6} + \{ 7,91 \cdot 10^{-11} + 8,89 \cdot 10^{-10} \}^{1/2} = 2,22 \cdot 10^{-5};$$

$pH \approx 4,65$; "exakt" = **4,65**

L3 $c_S = 5 \cdot 10^{-8}$ ist $<< K_S$. (3-8) ist sinnvoll.

Aus (3-4) $[OH^-] = -8,89 \cdot 10^{-6} + \{ 7,91 \cdot 10^{-11} + 8,89 \cdot 10^{-13} \}^{1/2} = 4,985 \cdot 10^{-8}$;

dazu Beitrag $[OH^-]$ aus Autoprotolyse H_2O : $1,499 \cdot 10^{-7}$; $pOH = 6,824$;

$pH = 7,176 \approx 7,18$; "exakt": **7,11**

{(3-2) würde 7,97 und (3-4) 6,70 liefern.}

12. Salze mit 1-wertigen Säuren/Basen

- Stark/stark: **NaCl**; in Wasser mit pH 7 → stets **pH = 7** (auch "exakt" **7**)
- Stark/schwach - Starke Säure: **NH₄Cl**; am einfachsten korrespondierende Säure des Kations als schwache Säure behandeln. $c_S = c(\text{NH}_4^+) = c(\text{Salz})$. $\text{pK}_S(\text{NH}_4^+) = 14 - \text{pK}_B(\text{NH}_3) = 9,25$.

$c(\text{NH}_4^+)$	10^{-1}	10^{-3}	10^{-5}	10^{-7}	10^{-9}
"exakt"	5,12	6,12	6,90	7,00	7,00
(3-1)	5,13	6,13	7,13	8,13	9,13
(3-3)	5,13	6,13	7,13	8,13	9,29
(3-7)	5,12	6,07	6,76	6,97	7,00

→ Näherung (3-7) stets gut, bei hoher Konzentration auch schon (3-1), (3-3).

- Stark/schwach - Starke Base: Natriumacetat **NaOAc** analog wie bei NH₄Cl

$c_B(\text{OAc}^-) = c(\text{Salz})$ und $\text{pK}_B(\text{OAc}^-) = 14 - \text{pK}_S(\text{HOAc}) = 9,25$.

Je nach der Konzentration (3-2), (3-4), (3-8).

Eventuell will man in (3-2) nicht über pOH sondern direkt pH berechnen:

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 1/2 \cdot \{14 - \text{pK}_S - \log(c)\} = 1/2 \cdot \{14 + \text{pK}_S + \log(c)\}.$$

$c(\text{OAc}^-)$	10^{-1}	10^{-3}	10^{-5}	10^{-7}	10^{-9}
"exakt"	8,88	7,88	7,10	7,00	7,00
(3-2)	8,88	7,88	6,88	5,88	4,88
(3-4)	8,88	7,88	6,87	5,86	4,71
(3-8)	8,88	7,93	7,24	7,03	7,00

→ Näherung (3-8) stets gut, bei hohen Konzentration schon (3-2), (3-4).

- Schwach/schwach: Ammoniumacetat **NH₄OAc**

$\text{pK}_S(\text{HOAc}) = 4,75$; $\text{pK}_B(\text{NH}_3) = 4,75$ - zufällig(!) gleicher Zahlenwert, kein mit der Struktur der Stoffe erklärbarer Grund.

(9-1): $\text{pH} = \{\text{pK}_W + \text{pK}_S - \text{pK}_B\}/2 = 7,00$

auch "exakt" für alle Konzentrationen $\text{pH} = 7,00$.

- Schwach/schwach: Ammoniumformiat **NH₄CO₂H**

Ameisensäure: $\text{pK}_S(\text{HCOOH}) = 3,75$

In (9-1) sind die richtigen $\text{pK}_{S,B}$ -Werte einzusetzen.

- Das Salz ist aus Ammoniak ($\text{pK}_B = 4,75$) und Ameisensäure ($\text{pK}_S = 3,75$) entstanden.
- Das Salz enthält die Säure NH_4^+ ($\text{pK}_S = 14 - 4,75$) und die Base Formiat ($\text{pK}_B = 14 - 3,75$).

(9-1): $\{14 + 3,75 - 4,75\}/2 = 6,50$ oder $\{14 + [14 - 4,75] - [14 - 3,75]\}/2 = 6,50$

$c(\text{Salz})$	10^{-1}	10^{-3}	10^{-5}	10^{-7}	10^{-9}
"exakt"	6,50	6,53	6,92	7,00	7,00

Näherung bei höheren Konzentration sehr gut, mit abnehmender Salzkonzentration wird schließlich der pH-Wert von H₂O erreicht. (Die Näherungsformel berücksichtigt das nicht, weil der Beitrag der Autoprotolyse von H₂O nicht enthalten ist.) Richtig ist erkennbar, dass der Einfluss der stärkeren Ameisensäure überwiegt und die Lösung schwach sauer ist.

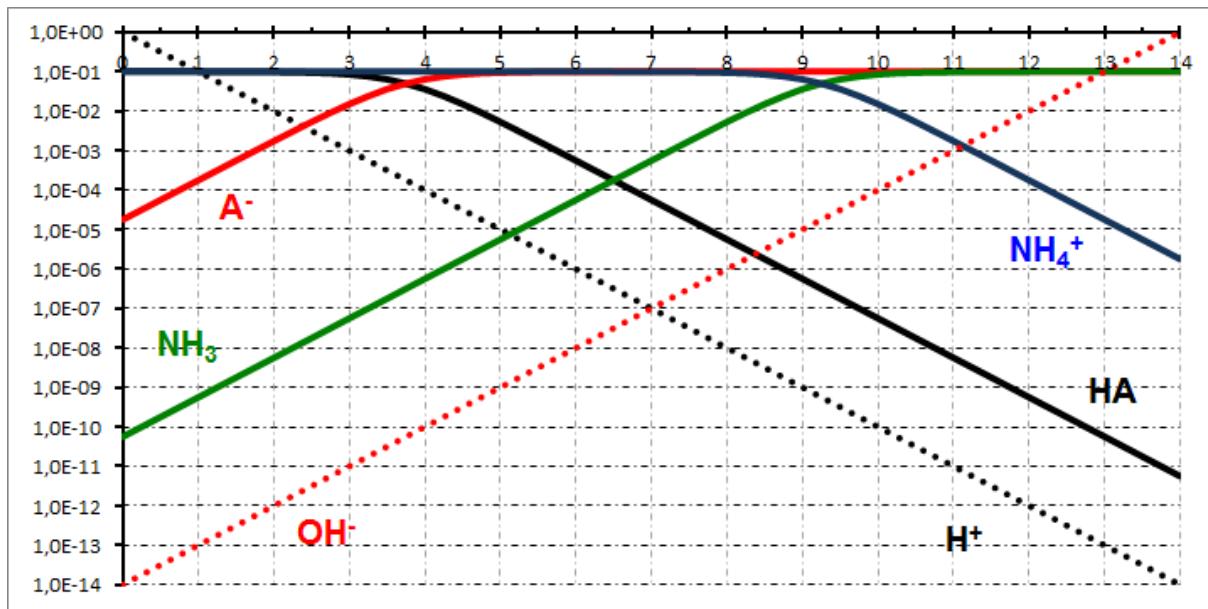
- Starke Säure: FeCl_3

Hier wird besser nicht eine formale Entstehung aus $\text{Fe}(\text{OH})_3$ und HCl betrachtet, sondern direkt chemisches Wissen eingesetzt, dass Fe^{3+} in wässriger Lösung eine "Kationsäure" $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ darstellt. $pK_s(\text{Fe}^{3+}) = 2,2$

Für $c = 0,1$: (7-1) $\text{pH} = 1/2 \cdot \{ 2,2 - \log(0,1) \} = 1,6$ ("exakt" 1,65)

Grafische Lösung für das System Ameisensäure / Ammoniak

Eine Alternative zur rechnerischen Lösung ist das Hägg-Diagramm, hier für $c = 0,1$.



Wenn man ein genaues Diagramm, mit Berücksichtigung aller Gleichgewichte, selbst erstellt, sind praktisch dieselben Ableitungsschritte notwendig, die auch zu "exakten" Lösungen führen. Der Vorteil ist also zumindest "begrenzt".

Spezielle Punkte lassen sich durch Betrachtung einiger Bilanzen ablesen. Dabei sind aber Näherungen üblich! Gesucht werden jeweils **Schnittpunkte**. HA für HCOOH

a) H^+/OH^- : $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \rightarrow K_w$ gilt (selbstverständlich) auch in der Lösung.

b) H^+/A^- : $\text{pH} \approx 2,4$; pH einer Ameisensäurelösung, $c = 0,1$ ("exakt" 2,38)

Gleichgewicht $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$; genähert damit $[\text{H}^+] = [\text{A}^-]$

(die "exakte" Lösung liefert auch diese Gleichheit.)

c) HA/OH^- : $\text{pH} \approx 8,4$; pH einer Natriumformiatlösung, $c = 0,1$ ("exakt" 8,38)

NaA dissoziiert in Na^+ und A^- ; für A^- Hydrolyse $\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HA} + \text{OH}^-$

($[\text{HA}] = [\text{OH}^-]$ gilt auf $\approx 0,1\%$ genau in der "exakten" Lösung)

d) HA/NH_3 : $\text{pH} \approx 6,5$; pH einer Ammoniumformiatlösung, $c = 0,1$ ("exakt" 6,50)

Salz dissoziiert in NH_4^+ und A^- . Hydrolyse $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NH}_3$ und

$\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HA} + \text{OH}^-$. Weil aus dem Salz gleich viel NH_4^+ und A^- auch Gleichheit:

$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{NH}_3 = \text{HA} + \text{OH}^-$. Am Schnittpunkt HA/NH_3 sind $[\text{H}^+] \equiv [\text{H}_3\text{O}^+]$ und

$[\text{OH}^-]$ um ca. 4 Zehnerpotenzen kleiner und können vernachlässigt werden.

(auch Gleichheit in der "exakten" Lösung)

(Die Gleichheit $[\text{NH}_4^+] = [\text{A}^-]$ ist in der Skizze nicht mehr zu erkennen.)

- e) **HA/A⁻**: pH ≈ 3,7; pH einer 1:1 Lösung Säure/Salz.
 Aus der Gleichung für K_s(HA) oder (äquivalent) der Henderson-Hasselbalch ist der pH-Wert dieser Pufferlösung gleich pK_s(HA).
- f) **NH₃/NH₄⁺**: pH ≈ 9,3; analog zu e) pK_s(NH₄⁺)
- g) **H⁺/NH₃**: pH ≈ 5,1; Salz von NH₃ mit starker Säure; z.B. NH₄Cl ("exakt" 5,12)
 NH₄⁺ Hydrolyse $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NH}_3$; Cl⁻ kein Beitrag zum pH.
- h) **OH⁻/NH₄⁺**: pH ≈ 11,1; Ammoniaklösung, c = 0,1 ("exakt" 11,12)
 $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$. u Gleichung

! **HINWEIS:** Hier hätten wir alle pH-Werte auch mit einfachen Näherungsformeln errechnen können. Interessanter sind Fälle in denen eine grafische Lösung einfacher ist, aber keine Näherungsformeln existieren. Siehe dazu in Kapitel 15 die Anwendung auf Ammoniumsalze der zweiwertigen Säure H₂A.

13. Schwefelsäure H₂SO₄ - und Salze

pK_{s1} = -3; pK_{s2} = 1,92. Die 1. Dissoziation ist stark, die 2. schwach.

Diagramm für die Teilchensorten: siehe Kapitel 4.5. (Jeweils nur 1 oder 2 Teilsorten wichtig)

13.1. H₂SO₄ - verschiedene Konzentrationen

A1 c = 0,2; **A2** c = 0,01; **A3** c = 10⁻⁵; **A4** c = 10⁻⁷; **A5** c = 10⁻⁹

(4-3) gilt nur für hohe Konzentrationen,

(4-5) bis zu ca. $10 \sqrt{K_w}$.

(4-7) ist bei sehr kleinen Konzentrationen anwendbar.

L1 c = 0,2. "exakt": pH = **0,68**

➤ 1. (4-3) pH = - log(0,2) = **0,70** als 1-wertige (!) starke Säure gerechnet!

Es liegt weitgehend HSO₄⁻ vor (95%). Die Annahme einer 1-wertigen Säure $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$ ist plausibel.

➤ 2. (4-5) Aus der 1. Stufe entsteht die Anfangskonzentration [H⁺] = c_s (0,2).

Für die 2. Stufe gilt $\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ mit K_{s2} = 10^{-1,92}

Vor der Dissoziation [HSO₄⁻] = c_s (0,2) und [H⁺] = c_s (0,2).

Abkürzung: [SO₄²⁻] = x. (Durch die Dissoziation entstandene Sulfat-Konzentration)

x ist auch gleich dem aus der Dissoziation dazukommenden Anteil an H⁺. Damit:

[H⁺] = c_s + x, aus der 1. Stufe vorhanden + dazu kommend

[HSO₄⁻] = c_s - x, aus der 1. Stufe vorhanden - dissoziiert

$$K_{s2} = \frac{[\text{H}^+] [\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]} = \frac{(c_s+x)x}{c_s-x} \Rightarrow x c_s + x^2 = c_s K_{s2} - x K_{s2}$$

$$\Rightarrow x^2 + (K_{s2} + c_s)x - c_s K_{s2} = 0 \Rightarrow x^2 + 0,2120x - 0,002405 = 0$$

$$\Rightarrow x_{1,2} = -0,1060 \pm \{0,01364\}^{1/2} \rightarrow x = 0,01079. \text{ (Nur "+")}$$

Damit [H⁺] = 0,2 + 0,01079 = 0,2108 und pH = **0,68**.

➤ 3. Bei 1. wurde direkt angenommen, dass die 2. Dissoziation einen vernachlässigbaren Beitrag zu [H⁺] liefert, bei 2. wurde als schwache Säure in der 2. Stufe dieser Anteil berechnet (ca. 5%). Dass die 2. Dissoziation einen geringen Beitrag liefert, kann man auch mit der Henderson-Hasselbalch-Gleichung abschätzen. (Diese benutzt auch das Dissoziationsgleichgewicht einer schwachen Säure.)

$$\text{pH} = \text{pK}_S + \log\left(\frac{[\text{Salz}]}{[\text{Säure}]}\right) \rightarrow \text{pH} = \text{pK}_S + \log\left(\frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]}\right)$$

Mit $\text{pK}_S = 1,92$ und $\text{pH} = 0,70$ aus dem 1. Schritt ist das Verhältnis Sulfat : Hydrogensulfat $\approx 0,06$. Wenn wir daraus schließen wollen, dass "praktisch" es bei Hydrogensulfat bleibt, ist nur die 1. Dissoziation zu berücksichtigen und wie bei 1. ist $\text{pH} = 0,70$.

L2 $c = 10^{-2}$; "exakt" $\text{pH} = 1,84$

➤ (4-3) $\text{pH} = 2$ (ungenau!)

HSO_4^- und SO_4^{2-} liegen in etwa gleichen Anteilen vor (55% HSO_4^-). Damit auch ein erheblicher Anteil einer 2-stufigen Dissoziation.

➤ (4-5) ist sehr gut anwendbar, $\text{pH} = 1,84$

L3 $c = 10^{-5}$; "exakt" $\text{pH} = 4,70$

➤ (4-3) $\text{pH} = 5$

99,8% SO_4^{2-} . Das entspricht praktisch einer 2-wertigen Säure, damit besser:

➤ (4-6) $\text{pH} = 4,70$

➤ (4-5) $\text{pH} = 4,70$

L4 $c = 10^{-7}$; "exakt" $\text{pH} = 6,62$

im Bereich $\sqrt{K_w}$, Autoprotolyse kann nicht mehr vernachlässigt werden.

➤ (4-7) $[\text{H}^+]$ aus Säure $= 2 c_S = 2 \cdot 10^{-7}$, dazu Autoprotolyse 10^{-7} ; $\text{pH} = 6,52$

➤ Vergleich: (4-5) $\text{pH} = 6,70$; die Vernachlässigung der Autoprotolyse in dieser Näherung wirkt sich schon aus.

L5 $c = 10^{-9}$; "exakt" $\text{pH} = 6,996$

➤ (4-7) $[\text{H}^+]$ aus Säure $2 \cdot 10^{-9}$, gesamt $1,02 \cdot 10^{-7}$; $\text{pH} = 6,992$

➤ (4-5) $\text{pH} = 8,70$; die Vernachlässigung der Autoprotolyse in dieser Näherung führt zu einem völlig falschen Resultat.

➔ Bei Auswahl der richtigen Näherung (je nach Konzentration) sehr gute Ergebnisse!

13.2. Natrium- und Ammoniumsulfat

● **Na₂SO₄**: Schwefelsäure ist nur in der 1. Dissoziationsstufe stark. Wir nehmen trotzdem einfach an, dass gemäß einer Bildungsreaktion $2 \text{NaOH} + 1 \text{H}_2\text{SO}_4$ wegen der Neutralisation $\text{pH} = 7,00$ gilt. (Typ "stark/stark")

$c(\text{Na}_2\text{SO}_4)$	10^{-1}	10^{-3}	10^{-5}	10^{-7}	10^{-9}
"exakt"	7,48	7,02	7,00	7,00	7,00

Die Näherung ist nur in verdünnten Lösungen gut, in denen der Beitrag des Salzes zum pH-Wert gering ist. In konzentrierteren Salzlösungen wirkt sich aus, dass Schwefelsäure nicht zu 100% zu SO_4^{2-} reagiert. Tatsächlich ist die Lösung daher alkalischer, weil der Einfluss der Säure geringer ist. Für **quantitative Aussagen** ist die **Näherung schlecht**.

Für die hohe Konzentration $c = 0,1$ bietet sich aus der "chemischen" Überlegung, dass Schwefelsäure praktisch vollständig zu Hydrogensulfat reagiert, eine **Alternative** an. Es liegt die **1-wertige (!) Base SO_4^{2-}** vor.

Die Rechnung (3-2) $\text{pOH} = \{\text{pK}_B - \log(c_B)\}/2 = \{12,08 - \log(0,1)\}/2 = 6,54$ ist ungenau, weil SO_4^{2-} sicher nicht wenig zu HSO_4^- dissoziiert. {Voraussetzung der Näherung (3-2)}

Die quadratische Formel (3-4) liefert $[\text{OH}^-] = 2,88 \cdot 10^{-7} \rightarrow \text{pH} = 7,46$ ("exakt" 7,48)

● $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: Eine (oft) genannte Annahme ist: "Das Ammoniumion ist eine Säure, $\text{pK}_S = 9,25$. Weil Sulfat keine Rolle spielt, muss nur beachtet werden, dass 1 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 2 NH_4^+ enthält." Damit sind (3-1, 3, 7) für die Säure NH_4^+ mit $c_S = 2 c(\text{Salz})$ anwendbar.

$c(\text{Salz})$	10^{-1}	10^{-3}	10^{-5}	10^{-7}	10^{-9}
"exakt"	5,46	5,99	6,84	7,00	7,00
(3-1)	4,97	5,97	6,97	7,97	8,97
(3-3)	4,97	5,97	6,98	7,99	9,09
(3-7)	(4,97)	(5,93)	(6,69)	6,96	7,00

⇒ In stark verdünnten Lösungen spielt das Salz eine geringe Rolle, die Autoprotolyse bestimmt den pH-Wert. Damit ist es unwichtig, wie genau der Beitrag des Salzes berechnet wurde.

⇒ Bei hoher Konzentration - und dafür werden vor allem Näherungen benutzt (!) - ist die Näherung nur begrenzt geeignet.

⇒ Die "Erkenntnis" 1 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ enthält 2 NH_4^+ ist für die Stöchiometrie schön, für pH-Berechnungen aber eher unzweckmäßig.

Die Begründung "1 $(\text{NH}_4)_2\text{A}$ enthält 2 NH_4^+ " wäre dann benutzbar, wenn die Säure H_2A in beiden Stufen eine starke Säure ist. Dann stimmt die Näherung $\text{pH} = 1/2 \cdot \{ \text{pK}_B - \log(2 c_S) \}$ bis zu einer Salzkonzentration $\approx 10^{-4}$ mit der "exakten" Lösung überein. Dann ist auch in der "exakten" Lösung $[\text{H}_2\text{A}] \approx 0$ und $[\text{HA}^-] \approx 0$. Also komplette Dissoziation zu A^{2-} .

Wenn wir - nur für die hohe Konzentration $c = 0,1$ - Ammoniumsulfat als Salz

"schwach/schwach" behandeln, ist mit (9-1) $\text{pH} = \{14 + 1,92 - 4,75\}/2 = 5,58$

(9-1) ist gut für den Fall, dass tatsächlich nur 1 NH_4^+ vorliegt.

Genauere Näherung: (9-G5): $x^2 \{K_{S1} - K_{S2}\} - x \{[\text{NH}_4^+]_o + [\text{A}^{2-}]_o\} \cdot K_{S1} + K_{S1} [\text{NH}_4^+]_o [\text{A}^{2-}]_o = 0$

bzw. einfacher die kürzere Form

$$(9-2) x^2 \{K_{S1} - K_{S2}\} - x \cdot (n+1) \cdot c \cdot K_{S1} + K_{S1} \cdot n \cdot c^2 = 0$$

K_{S1} für $\text{NH}_4^+ = 10^{-9,25}$; K_{S2} für $\text{HSO}_4^- = 10^{-1,92}$

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: $c = [\text{SO}_4^{2-}] = 0,1$; $[\text{NH}_4^+]_o = 0,2 \rightarrow n = 2$; $x = 3,06 \cdot 10^{-5} \rightarrow \text{pH} = 5,43$. ("exakt" 5,46)

$(\text{NH}_4)\text{NaSO}_4$: $c = 0,2$; $n = 1$; $x = 2,16 \cdot 10^{-5} \rightarrow \text{pH} = 5,59$. ("exakt" 5,61)

→ Die "starke" Schwefelsäure kann bei hohen Konzentrationen als 1-wertig betrachtet werden, siehe vorher A1/L1. Die Natrium- und Ammoniumsalze mit SO_4^{2-} können unter Verwendung von K_{S2} als "schwache 1-wertige Base" SO_4^{2-} berechnet werden!

13.3. Hydrogensulfat

● NaHSO_4 ; $c = 0,1$:

➤ Näherungsformel (5-2) $\text{pH} \approx 1/2 \cdot \{ \text{pK}_{S1} + \text{pK}_{S2} \}$ unbrauchbar, siehe Kapitel 5.1 und 5.2.

➤ Möglich ist eine Argumentation, bei der man den Ampholyten "vergisst": Nach pK_{S1} dissoziert die 1. Stufe "stark". Es entsteht $[\text{HSO}_4^-] \approx 0,1 = c$. Dieses ist eine schwache Säure, also (3-1): $\text{pH} = 1/2 \cdot \{ \text{pK}_{S2} - \log(c) \} = (1,92 + 1)/2 = 1,46$ - wie mit Formel (5-1).

➤ "exakt" $\text{pH} = 1,53$; die Annahme 100% HSO_4^- stimmt nicht gut: nur 71% HSO_4^- !

Richtig ist die Annahme praktisch vollständiger Dissoziation in der 1. Stufe, H_2SO_4 0,002%.

➤ Die quadratische Formel (3-3) für eine schwache Säure liefert mit $c_S = 0,1$ auch $\text{pH} = 1,53$!

→ Formel (5-1) für den Ampholyten liefert eine gute Näherung. Gut ist auch, nur eine Säurereaktion anzunehmen, $c(\text{HSO}_4^-) = c(\text{Salz})$ und Formel (3-3).

$(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$:

Ampholyt und schwache Base: keine brauchbare Näherung vorhanden!

("exakt" pH = 1,54)

Gleich sauer wie NaHSO_4 . NH_4^+ Anteil 100%, damit gleiches Verhalten wie Na^+ (keine Auswirkung auf H^+); in $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$ und NaHSO_4 praktisch gleiche Situation 71% HSO_4^- und 29% SO_4^{2-} .

⇒ Zur Lösung mit einem Hägg-Diagramm siehe Kapitel 15!

14. Oxalsäure HOOC-COOH -und Salze

$pK_{S1} = 1,27$; $pK_{S2} = 4,27$; HOOC-COOH abgekürzt als H_2Ox ; $K_1 \equiv K_{S1}$; $K_2 \equiv K_{S2}$

Relative Konzentrationen; $[\text{H}_2\text{Ox}] / [\text{HOx}^-] / [\text{Ox}^{2-}]$



⇒ praktisch liegen immer nur 2 Teilchensorten vor. Die Näherungsformeln sind anwendbar.

Oxalsäure und Salze, jeweils $c = 0,1$

H_2Ox :

$$(3-1): \text{pH} = \{1,27 - \log(0,1)\}/2 = 1,14$$

Nach dem Diagramm ist bei $\text{pH} \approx 1$ die Annahme geringer Dissoziation falsch.

$$(3-3) \text{ sollte benutzt werden: } x^2 - K_1 x - K_1 c = 0; x \equiv [\text{H}^+]; \rightarrow \text{pH} = 1,29 \text{ ("exakt" 1,29)}$$

NaHOx :

$$\text{Ampholyt; (5-2): } \{1,27 + 4,27\}/2 = 2,77$$

$$\text{Besser (5-1) } [\text{H}^+]^2 = \{K_1 K_2 c + K_1 K_W\} / \{K_1 + c\} \rightarrow \text{pH} = 2,86 \text{ ("exakt" 2,87)}$$

Na_2Ox :

$$\text{schwache Base } \text{Ox}^{2-}; (3-2): \text{pOH} = \{14 - 4,27 - \log(0,1)\}/2 = 5,37 \rightarrow \text{pH} = 8,64$$

$$(\text{"exakt": } 8,64)$$

$(\text{NH}_4)_2\text{Ox}$:

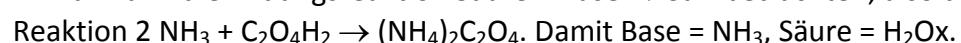
$$(9-1) \text{ pH} \approx \{14 + pK_S - pK_B\} / 2 = \{14 + 4,27 - 4,75\} / 2 = 6,76. \text{ ("exakt" 6,61)}$$

In (9-1) wird wieder die Stöchiometrie - 2 NH_4^+ - nicht berücksichtigt!



Vorsicht - eventuelle Falle! Was ist hier die Säure, was die Base?

● Man kann die Bildungsreaktion Säure + Base → Salz betrachten, also die



Einsichtig ist dann, wenn eine 1-wertige Base Ox^{2-} betrachtet wird, dass für die korrespondierende Säure die Reaktion $\text{HOx}^- \rightarrow \text{Ox}^{2-} + \text{H}^+$ betrachtet wird, also pK_{S2} in die Formel einzusetzen ist.

- Von den Ionen aus gesehen, ist NH_4^+ die Säure, Ox^{2-} die Base.

Dann ist $pK_S = 14 - 4,75$; $pK_B = 14 - 4,27$. Das liefert dieselbe Gleichung für pH!

{Mit dem oft benutzten Beispiel Ammoniumacetat kann man diese Problematik nicht erkennen, weil die Zahlenwerte zufälligerweise gleich sind; $pK_S(\text{Essigsäure}) = pK_B(\text{Ammoniak}) = 4,75!$ }

Etwas mehr Aufwand ist die Anwendung von (9-2)

$$(9-2) x^2 \{K_{S1} - K_{S2}\} - x \cdot (n+1) \cdot c \cdot K_{S1} + K_{S1} \cdot n \cdot c^2 = 0$$

K_{S1} für $\text{NH}_4^+ = 10^{-9,25}$; K_{S2} für $\text{HOx}^- = 10^{-4,27}$; $c = 0,1$; $n = 2$.

Rechnung: $x = 0,000456 \rightarrow \text{pH} = \mathbf{6,61}$. ("exakt" **6,61**)

(NH_4NaOx):

Mit (9-1) können wir gleich wie bei $(\text{NH}_4)_2\text{Ox}$ rechnen, $\text{pH} = \mathbf{6,76}$

Mit (9-2), $n = 1$, folgt $x = 0,000323 \rightarrow \text{pH} = \mathbf{6,76}$ ("exakt" **6,76**)



Interessant! Auch (9-1) liefert einen richtigen Wert!

Für dieses Salz liegt 1 NH_4^+ und 1 Ox^{2-} (das 1-wertig reagiert!) vor. Das entspricht den Annahmen, die zur Formel (9-1) geführt haben. In $(\text{NH}_4)_2\text{Ox}$ liegen 2 NH_4^+ vor. Die Vernachlässigung dieser Stöchiometrie in (9-1) führen zu einer Ungenauigkeit.

(NH_4HOx):

Ampholyt und schwache Base: keine brauchbare Näherung vorhanden!

("exakt" $\text{pH} = 2,87$)



Interessant! Das ist der gleiche Wert wie für NaHOx !

Das ist kein allgemeines Gesetz, sondern entsteht durch die speziellen pK -Werte!

Die tatsächlichen Gleichgewichtskonzentrationen zeigen den Grund. Hydrogenoxalat ist als Säure so stark ($pK 4,27$), dass die Säurereaktion des schwächeren NH_4^+ ($pK 9,25$) so weit zurückgedrängt wird, dass praktisch keine Reaktion zu NH_3 mehr erfolgt und zu $\approx 100\% (99,99996\%) \text{ NH}_4^+$ vorliegt. Das ist dann eine gleiche Situation wie im Natriumsalz, in dem $100\% \text{ Na}^+$ vorliegt. (Erst wenn die Base noch schwächer ist, $pK_B > 8$, also eine stärkere konjugierte Säure vorliegt, ist - wie erwartet - das Ammoniumsalz etwas saurer als das Natriumsalz.).

⇒ Zur Lösung mit einem Hägg-Diagramm siehe Kapitel 15!