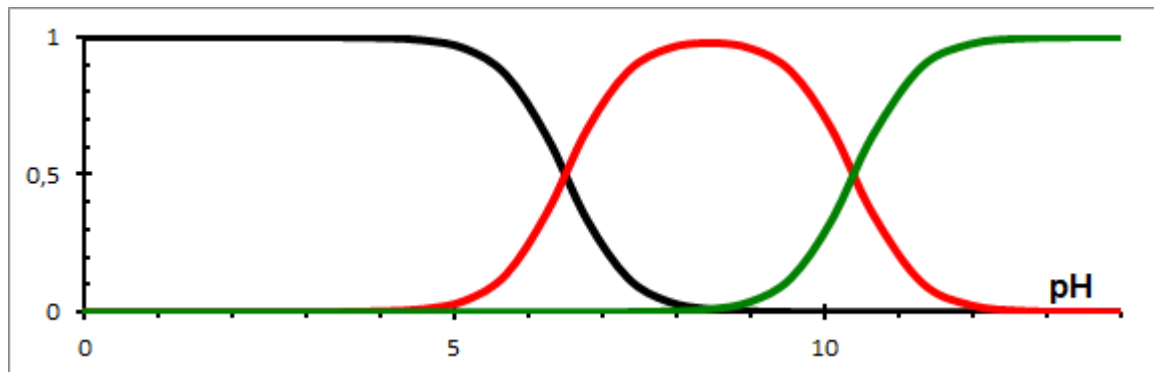


15. Carbonate

H_2CO_3 ; $\text{pK}_{\text{S1}} = 6,50$; $\text{pK}_{\text{S2}} = 10,40$.

Relative Konzentrationen; $[\text{H}_2\text{CO}_3] / [\text{HCO}_3^-] / [\text{CO}_3^{2-}]$



Praktisch immer nur 2 Teilchensorten

"Kohlensäure" H_2CO_3 ist chemisch besser als Lösung von CO_2 zu betrachten. Salze davon sind als "reale Substanzen" sinnvoll.

● **Na_2CO_3** Natriumcarbonat; nur 2 Teilchensorten wichtig

Als Näherung ist (8-5) möglich. CO_3^{2-} : $\text{pK}_\text{B} = 14 - 10,40 = 3,60$.

Bei niedrigeren Konzentrationen ist die quadratische Gleichung (3-4) sinnvoll, ab ca. 10^{-7} zusätzlich mit dem Autoprotolyse-Anteil, (3-8)

Von Interesse ist nur der Konzentrationsbereich für die Gültigkeit.

$c(\text{Na}_2\text{CO}_3)$	10^{-1}	10^{-3}	10^{-5}	10^{-7}	10^{-9}
"exakt"	11,69	10,59	8,99	7,24	7,00
(8,5)	11,70	10,70	9,70	8,70	7,70
(3-4)	11,70	10,60	8,98	7,00	5,00
(3-8)	11,70	10,60	8,99	7,30	7,00

➔ **(8-5) für hohe Konzentration gut anwendbar.**

(Bei niedrigen Salzkonzentrationen die quadratische Formel und schließlich zusätzlich die Korrektur auf den Anteil aus H_2O)

● **NaHCO_3** , Natriumhydrogencarbonat, $c = 0,1$; für H_2CO_3 $\text{pK}_{\text{S1}} = 6,50$; $\text{pK}_{\text{S2}} = 10,40$.

(5-2) sollte anwendbar sein! Beide pK_S -Werte zeigen schwache Dissoziation!

(5-2): $\text{pH} = (6,50 + 10,40)/2 = \mathbf{8,45}$

Zum Vergleich: (5-1) **8,45**; ("exakt" **8,45**)

Ergänzung - Versuch einer "Chemischen Überlegung" (Irrtum, aber lehrreich!):

Nach der "exakten" Rechnung liegen vor: 97,8% HCO_3^- , die beiden anderen Teilchensorten jeweils mit 1,1%.

HCO_3^- als Säure $\rightarrow \text{CO}_3^{2-}$ mit $\text{pK}_\text{S} = 10,4$; es wird sich wenig CO_3^{2-} bilden. HCO_3^- als Base $\rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$, $\text{pK}_\text{B} = 14 - 6,50 = 7,50$. HCO_3^- reagiert also stärker als Base. Insgesamt ist eine alkalische Lösung zu erwarten. Qualitativ ist das richtig!

Nun die (gute?) Idee! Bei HSO_4^- konnten wir - siehe Kapitel 13.3 - HSO_4^- als schwache Säure berechnen und erhielten denselben pH-Wert wie bei der Rechnung als Ampholyt. Weil auch bevorzugt HCO_3^- in der Lösung vorliegt, rechnen wir analog (3-1) $\text{pH} = 1/2 \cdot \{\text{pK}_{\text{S2}} - \log(c)\} = (10,4 - \log(0,4))/2 = 5,70$. Ein völlig falscher Wert! (Sogar falscher "Charakter" saure Lösung!)

Warum ist das falsch? Die Annahme, dass HCO_3^- nur als Säure reagiert, war falsch! Die Annahme, dass mit (3-1) und $\text{pK}_{\text{S}2}$ als schwache Säure gerechnet werden darf, ist nur erlaubt, wenn die andere Dissoziation ($\text{pK}_{\text{S}1}$) einer starken Säure entspricht! Die Reaktion $\text{HSO}_4^- \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$ tritt praktisch nicht ein, weil ein formal gebildetes H_2SO_4 als starke Säure wieder vollständig zu HSO_4^- dissoziiert. Für $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$ besteht aber ein Gleichgewicht, das auf der Seite von H_2CO_3 liegt. Hier müssen beide Seiten der Reaktion des Ampholyten in der Berechnung berücksichtigt werden.

Ergänzung: Mit abnehmender Konzentration ist (5-1) richtig!

$c = 1 \cdot 10^{-6}$: $\text{pH} = 7,31$ ("exakt" 7,28); $c = 1 \cdot 10^{-9}$: $\text{pH} = 7,00$ ("exakt" 7,00)

→ **Am einfachsten rechnet man stets mit (5-1)!**

● **$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$** , Ammoniumcarbonat, $c = 0,1$; für H_2CO_3 $\text{pK}_{\text{S}1} = 6,50$; $\text{pK}_{\text{S}2} = 10,40$.

(9-1) $\text{pH} \approx \{14 + \text{pK}_{\text{S}} - \text{pK}_{\text{B}}\} / 2 = \{14 + 10,40 - 4,75\} / 2 = 9,83$. (ungenau)

Richtige Zuordnung - vergleiche Ammoniumoxalat!

Base = NH_3 ($\text{pK}_{\text{B}} = 4,75$) ; Säure = HCO_3^- ($\text{pK}_{\text{S}} = 10,40$);

oder Säure = NH_4^+ ($\text{pK}_{\text{S}} = 14 - 4,75$); Base = CO_3^{2-} ($\text{pK}_{\text{B}} = 14 - 10,40$).

Die Formel berücksichtigt nicht die Stöchiometrie 2 NH_4^+ in 1 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

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

$K_{\text{S}1}$ für $\text{NH}_4^+ = 10^{-9,25}$; $K_{\text{S}2}$ für $\text{HCO}_3^- = 10^{-10,40}$; $c = 0,1$; $n = 2$

Rechnung: $x = 0,0941 \Rightarrow \text{pH} = 9,20$. ("exakt" 9,20)

● **$(\text{NH}_4)\text{NaCO}_3$** , Ammoniumnatriumcarbonat, $c = 0,1$;

(9-1) wie $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$; $\text{pH} = 9,83$

Stöchiometrie 1 NH_4^+ in 1 $(\text{NH}_4)\text{NaCO}_3$ richtig in Formel (9-1)

(9-2) wie $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ mit $n = 1$

Rechnung: $x = 0,0790 \Rightarrow \text{pH} = 9,83$. ("exakt" 9,83)

● **$(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$** , Ammoniumhydrogencarbonat, $c = 0,1$;

keine Näherungsformel; "exakt" $\text{pH} = 7,86$ (saurer als NaHCO_3 8,45))

Bei bekannter "exakter" Lösung ist ein Versuch möglich:

Teilchensorten: 4,2% H_2CO_3 , 95,5% HCO_3^- , 0,3% CO_3^{2-}

Beitrag der 2. Dissoziation gering, also nur 1. Stufe benutzt

(9-1) mit Base = NH_3 ($\text{pK}_{\text{B}} = 4,75$) ; Säure = H_2CO_3 ($\text{pK}_{\text{S}} = 6,50$);

(9-1): $\text{pH} \approx \{14 + \text{pK}_{\text{S}} - \text{pK}_{\text{B}}\} / 2 = \{14 + 6,50 - 4,75\} / 2 = 7,88$.

(9-2) mit $K_{\text{S}2}$ für $\text{H}_2\text{CO}_3 = 10^{-6,50}$; $\text{pH} = 7,88$

Vergleich mit NaHOx , NH_4HOx - Kapitel 14: Dort pH der beiden Salze gleich und $[\text{NH}_4^+] \approx 100\%$. Hier: $[\text{NH}_3]$ 4%, $[\text{NH}_4^+]$ 96%; ein geringer Anteil an Säurereaktion von NH_4^+ liegt vor, damit reagiert das Ammoniumsalz saurer als das Natriumsalz.

! Diese Argumentation benutzte die (aus der "exakten" Lösung) **bekannte Situation** der **Teilchensorten**! Ohne diese Kenntnis wäre die Argumentation **nur Spekulation**!

Grafische Lösung - Hägg-Diagramm --- System $\text{NH}_3 / \text{H}_2\text{A}$

Es ist trivial, dass sich beliebige Gleichungen mit einer reellen Lösung auch grafisch lösen lassen, wenn eine geschlossene algebraische Lösung nicht gefunden werden kann. In einer Grafik können wir "mit einem Blick" sehen, für welches x $f(x) = 0$. Im Hägg-Diagramm suchen wir als Schnittpunkte die Lösung von $f_1(\text{pH}) = f_2(\text{pH})$ und erhalten direkt den pH-Wert. Üblicherweise ist eine "Linie" im Hägg-Diagramm die Abhängigkeit der Konzentration einer Teilchensorte vom pH. Wenn ein Schnittpunkt gesucht wird, entspricht das einer Bedingung $[\text{Teilchensorte}(1)] = [\text{Teilchensorte}(2)]$. In vielen Fällen ist es als Näherung möglich, 1 Bedingung mit nur 2 Teilchensorten festzulegen.

Für H_2A und Salze mit einer starken Base (Na^+ -Salze) haben wir einfach anzuwendende Näherungsformeln. Dafür wird die grafische Lösung nicht mehr gezeigt. Wichtig ist der Fall der Ammoniumsalze (schwache Base), für den teilweise keine Näherungsformeln existieren. Die Durchführung zeigt, dass es keine allgemeine Lösung gibt, wenn nur Schnittpunkte zweier Teilchensorten zugelassen sind. Aber aus der Grafik kann im Einzelfall entschieden werden, welche Näherung brauchbar ist.

Zur Aufstellung der Bedingung werden "Bilanzgleichungen" benutzt.

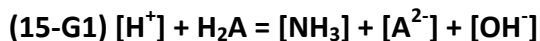
A) Eine "Proton-Bilanz-Gleichung" ("proton balance equation, PBE; auch "proton condition"). Ausgehend von den Stoffen, die in der Lösung als Basis vorliegen, werden auf der linken Seite alle Teilchensorten notiert, die ein H^+ aufgenommen haben und auf der rechten alle, die ein H^+ abgegeben haben. Man kann auch noch wegen $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$ mit links H^+ und rechts OH^- ergänzen.

B) Näher an der exakten Lösung ist die Verwendung der Massen- und Ladungsbilanz der Teilchensorten. Die Herleitung der benötigten Beziehungen scheint dann auch einsichtiger!

Wir betrachten die Salze $(\text{NH}_4)\text{HA}$ und $(\text{NH}_4)_2\text{A}$.

A) Die Ausgangssituation ("reference level") sind die Ionen NH_4^+ und HA^- bzw. A^{2-} .

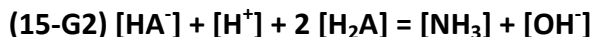
➤ Für $(\text{NH}_4)\text{HA}$:



➤ Für $(\text{NH}_4)_2\text{A}$: $[\text{H}^+] + [\text{HA}^-] = [\text{NH}_3] + [\text{OH}^-]$

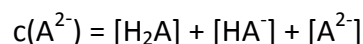
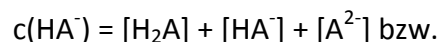
Hier müssen wir aber noch zusätzlich berücksichtigen, dass auch HA^- ein H^+ aufnehmen kann; bezogen auf die Referenz A^{2-} enthält H_2A 2 H^+ mehr.

Gesamt:



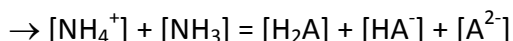
B) Die Salze enthalten NH_4^+ und HA^- bzw. A^{2-} . Diese Teilchen können in Gleichgewichten zu anderen Teilchen reagieren.

Massenbilanzen: $c(\text{NH}_4^+) = [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3]$

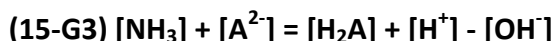


Ladungsbilanz: $[\text{H}^+] + [\text{NH}_4^+] = [\text{HA}^-] + 2 [\text{A}^{2-}] + [\text{OH}^-]$

➤ $(\text{NH}_4)\text{HA}$: 1 NH_4^+ und 1 HA^- . $c(\text{NH}_4^+) = c(\text{HA}^-) = c(\text{Salz})$



Einsetzen von $[\text{NH}_4^+]$ aus der Ladungsbilanz und Ordnen:



Gleich wie (15-G1).

➤ $(\text{NH}_4)_2\text{A}$: 2 NH_4^+ und 1 A^{2-} .

$$\rightarrow [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3] = 2 \cdot \{ [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}] \}$$

Einsetzen von $[\text{NH}_4^+]$ und Ordnen:

$$(15\text{-G4}) \quad [\text{NH}_3] = 2 [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]$$

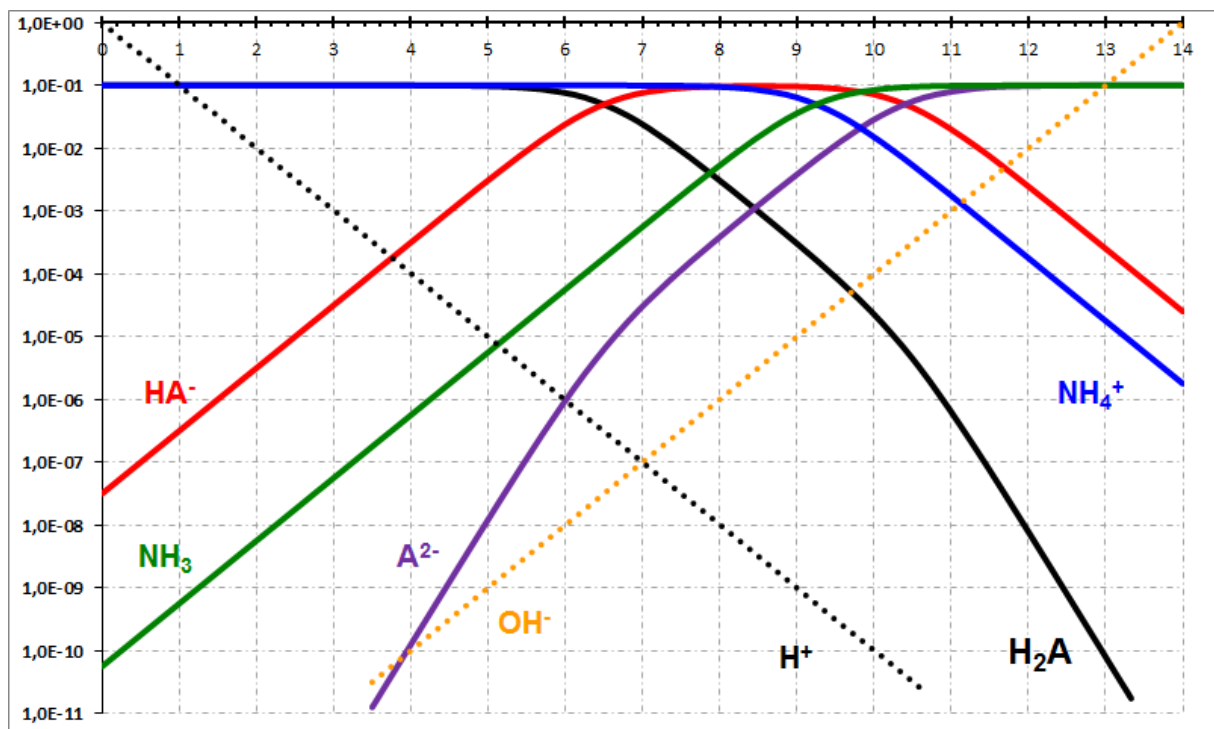
Gleich wie (15-G2).

● **Anwendung der Formeln** (15-G1 bis 15-G4):

- Das Hägg-Diagramm enthält im Regelfall Linien für jeweils 1 Teilchensorte, [Teilchen] als Funktion des pH.
- Wenn man das Hägg-Diagramm selbst erstellt, wäre es prinzipiell kein Problem, auch für Summen von Teilchensorten neue Linien zu erzeugen. Das wird aber selten benutzt!
- Im konkreten Diagramm untersucht man durch Vergleich, ob irgendwelche Teilchensorten sehr geringe Konzentrationen haben. In günstigen Fällen erreicht man so eine gewünschte Beziehung $[\text{Teilchensorte}(1)] = [\text{Teilchensorte}(2)]$, kann also durch einen Schnittpunkt die Lösung ermitteln.

● **Lösung für Carbonate**

Hägg-Diagramm für $c(\text{H}_2\text{A}) = c(\text{NH}_3) = 0,1$



$(\text{NH}_4)\text{HA}$ (15-G1, 3):

$[\text{A}^{2-}]$ ist ca. 1/10 von $[\text{NH}_3]$; $[\text{H}^+]$ und $[\text{OH}^-]$ sind 3 - 5 Zehnerpotenzen kleiner, können also vernachlässigt werden; genähert kann der **Schnittpunkt** von $[\text{NH}_3]$ / $[\text{H}_2\text{A}]$ verwendet werden: $\text{pH} \approx 7,8$ ("exakt" **7,86**)

$(\text{NH}_4)_2\text{A}$ (15-G2,4):

Der Zusammenhang 2 NH_4^+ in 1 Salz wurde in der Formel berücksichtigt. Wir nehmen also - eventuell voreilig (!) - an, dass wir die vorhandene Grafik benutzen dürfen.

Im Bereich eines möglichen Schnittpunktes von $[\text{NH}_3]$ mit $[\text{HA}^-] + 2 [\text{H}_2\text{A}]$ ist $[\text{H}_2\text{A}] \ll [\text{HA}^-]$; $[\text{H}^+]$, $[\text{OH}^-]$ sind vernachlässigbar gering; Für den Schnittpunkt $[\text{NH}_3] / [\text{HA}^-]$ ist $\text{pH} \approx 9,8$ ("exakt" **9,20**)

"In etwa" wird der richtige Wert gefunden. (Wer will, ist damit zufrieden!)

Richtig war, dass in (15-G2, G4) die Salzzusammensetzung (2NH_4^+) berücksichtigt wurde.

Trotzdem falsch war die Verwendung der Kurven für NH_3 , $c = 0,1$. Die Formeln (15-G2, G4) geben einen Zusammenhang der tatsächlichen Gleichgewichtskonzentrationen der Teilchen an. Also muss in einem System, in dem $[\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+]$ gleich 0,2 ist, auch die Kurve für 0,2 benutzt werden. Macht man das, ist für den **neuen Schnittpunkt $[\text{NH}_3] / [\text{HA}^-]$ $\text{pH} \approx 9,2!$**

Das Hägg-Diagramm für Salze ist eine Überlagerung zweier Diagramme gemäß der Bildungsgleichung Säure + Base $\rightarrow$ Salz. Richtig ist dann, für jedes Teildiagramm die dazugehörige Gesamtkonzentration zu verwenden.

● Lösung für andere Salze NH_4^+ mit HA^- bzw. A^{2-}

(pH-Wert für Salzlösung mit $c = 0,1$ bestimmt durch Schnittpunkt zweier Linien)

Bei Carbonaten waren für den Schnittpunkt Vereinfachungen möglich:

(NH_4)HA: (15-G3): $[\text{NH}_3] + [\text{A}^{2-}] = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] \rightarrow [\text{NH}_3] / [\text{H}_2\text{A}]$

(NH_4)₂A: (15-G4): $[\text{NH}_3] = 2 [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] \rightarrow [\text{NH}_3] / [\text{HA}^-]$

Gelten diese "Erkenntnisse" für jede Säure H_2A ?

$\rightarrow$ NEIN! Mit Hilfe der "exakten" Lösung zeigt sich, dass eventuell andere Schnittpunkte zu wählen sind!

● Oxalsäure

(NH_4)HA: (15-G3): $[\text{NH}_3] \ll [\text{A}^{2-}]$, aber $[\text{H}^+] \approx 1/2 [\text{A}^{2-}]$

geringe Genauigkeit: $\rightarrow [\text{A}^{2-}] / [\text{H}_2\text{A}]$

gut: $\rightarrow [\text{A}^{2-}] / [\text{H}_2\text{A}] + [\text{H}^+]$

(NH_4)₂A: (15-G4): gut ist auch dafür $\rightarrow [\text{NH}_3] / [\text{HA}^-]$

● Schwefelsäure

(NH_4)HA: (15-G3): $[\text{NH}_3] \ll [\text{A}^{2-}]$, aber $[\text{H}^+] \gg [\text{H}_2\text{A}]$

gut: $\rightarrow [\text{A}^{2-}] / [\text{H}^+]$

(NH_4)₂A: (15-G4): $[\text{H}_2\text{A}] \ll [\text{HA}^-]$, aber $[\text{H}^+] \approx 1/10 [\text{HA}^-]$

genähert: $\rightarrow [\text{NH}_3] / [\text{HA}^-]$

gut: $\rightarrow [\text{NH}_3] / [\text{HA}^-] + [\text{H}^+]$

$\rightarrow$ Besonders für den Ampholyten HA^- folgt **für jede Säure eine verschiedene Vorschrift** zur Bestimmung des geeigneten Schnittpunkts! Für genauere pH-Angaben wären teilweise auch Summen erforderlich, die im "normalen" Diagramm nicht vorkommen.

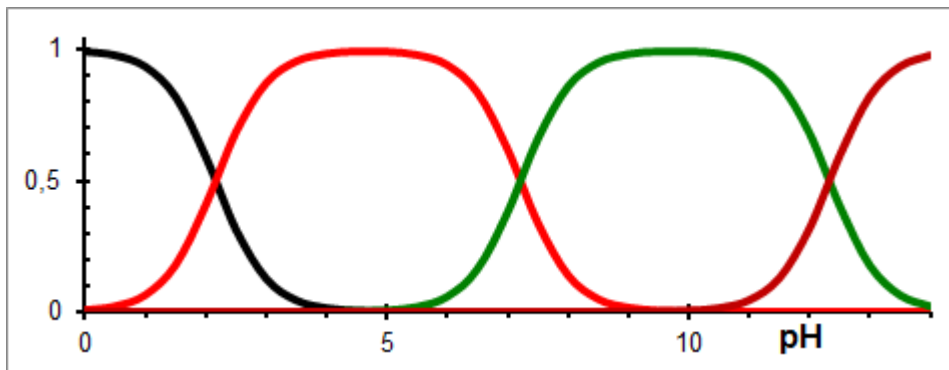
Vergleich: Bei den früheren Näherungsformeln war eine allgemeine Aussage "Berechne den pH-Wert einer schwachen Säure nach Einsetzen von pK_s und c_s mit ..." möglich. Hier müsste für jeden Fall getrennt entschieden werden, welche Vorschrift für den Schnittpunkt anzuwenden ist.

Die Bedeutung des grafischen Verfahrens ist für pH-Berechnungen eingeschränkt! Wenn keine einfache allgemeine Formel existiert, ist ein möglicher Standpunkt, dass wir uns nicht mehr in ca. 1950 befinden und inzwischen mit Computerunterstützung eine einfache Berechnung möglich ist. Das grafische Verfahren ist also eher nur als "didaktische Übung" sinnvoll!

16. Phosphorsäure H_3PO_4 - und Salze

3-wertige Säure; $\text{pK}_{\text{S}1} = 2,16$; $\text{pK}_{\text{S}2} = 7,21$; $\text{pK}_{\text{S}3} = 12,33$

Relative Konzentrationen; $[\text{H}_3\text{PO}_4] / [\text{H}_2\text{PO}_4^-] / [\text{HPO}_4^{2-}] / [\text{PO}_4^{3-}]$



Stets praktisch immer nur 2 Teilchensorten wichtig.

16.1. H_3PO_4 verschiedene Konzentrationen

Erste Überlegung

Weil die Dissoziationskonstanten um einen Faktor ca. 10^5 unterscheiden, sollte als Näherung nur die 1. Dissoziation eine Rolle spielen. Für die pH-Berechnung spielt die Dissoziation von $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$ keine Rolle mehr.

$\text{pK}_{\text{S}1} = 2,16$ legt eine Behandlung als schwache Säure nahe. Damit wäre für pH-Berechnung Phosphorsäure eine 1-wertige (!) schwache Säure gemäß $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}^+$.

"Näherung 1":

die einfachste Formel, **einwertige schwache Säure** (3-1),

$$\text{pH} = 1/2 \cdot \{\text{pK}_{\text{S}1} - \log(c_s)\}$$

- Nur in konzentrierten Lösungen, $c_s > 0,1 \text{ mol/l}$, brauchbar.

(Besser auch in konzentrierten Lösungen Näherung 2 verwenden!)

"Näherung 2":

Gleichgewicht, **einwertige schwache Säure**, quadratische Gleichung (3-3)

$$[\text{H}^+]^2 + K_{\text{S}1} [\text{H}^+] - c_s K_{\text{S}1} = 0$$

- Bis $c_s > 10^{-5} \text{ mol/l}$ anwendbar.

"Näherung 3":

Berechnung in 2 Stufen. Ungenau ist (4-4, 4-5). **Sinnvoll** ist (4-8, 4-9).

- Die Berechnung ist genau, solange die Autoprotolyse des Wassers vernachlässigt werden kann, ca. $c > 5 \cdot 10^{-7}$. Darunter würde man (falsch!) eine alkalische Lösung berechnen.

"Näherung 4"

$[\text{H}^+]$ mit **"Näherung 3"** berechnen **und 10^{-7} addieren.**

- Gut für $c < 10^{-8}$.

A1 $c = 0,2$; **A2** $c = 0,01$; **A3** $c = 10^{-5}$; **A4** $c = 10^{-7}$; **A5** $c = 10^{-9}$

L1 $c = 0,2$. "exakt": $\text{pH} = 1,47$

(3-1): $\text{pH} = \{2,16 - \log(0,2)\}/2 = 1,43$ (noch brauchbar!)

(3-3): $[\text{H}^+] = -(10^{-2,16}/2) + \{(10^{-2,16}/2)^2 + 10^{-2,16} \cdot 0,2\}^{1/2} = 0,0339$; $\text{pH} = 1,47$

L2 $c = 0,01$. "exakt": $\text{pH} = 2,26$

(3-3): $\text{pH} = 2,26$

L3 $c = 10^{-5}$. "exakt": $\text{pH} = 5,00$

(3-3): $\text{pH} = 5,00$

☺ Die einfache Formel einer 1-wertigen Säure ist für die 3-wertige Säure noch anwendbar!

L4 $c = 10^{-7}$. "exakt": $\text{pH} = 6,74$

(3-3): $\text{pH} = 7,00$ (deutliche Abweichung)

(4-8, 4-9): $[\text{H}^+]_{1. \text{ Stufe}} = 10^{-7} = \text{H}_1$; $K_2 = 10^{-7,21}$; $X^2 + (K_2 + \text{H}_1) X - \text{H}_1 K_2 = 0$

$X = 3,18 \cdot 10^{-8}$; $\text{H}^+ = 1,318 \cdot 10^{-7}$; $\text{pH} = 6,88$

"Näherung 4" liefert $\text{pH} = 6,63$ (zu sauer.)

☹ Es gibt **keine Näherung mit Genauigkeit auf 2 Nachkommastellen!**

☹ **Siehe dazu aber L4 bei Citronensäure!**

L5 $c = 10^{-9}$. "exakt": $\text{pH} = 7,00$

(3-3): $\text{pH} = 9,00$ (völlig falsch - alkalische Lösung)

(4-8, 4-9): $\text{pH} = 8,71$ (völlig falsch - alkalische Lösung)

"Näherung 4" liefert $\text{pH} = 6,99$ (sehr gut - nur 2% H^+ kommen von der Dissoziation der Phosphorsäure.)

➔ **Weitgehend gute Näherungsformeln möglich.**

16.2. Natrium- und Ammoniumsalze, jeweils $c = 0,1$

● In Natriumsalzen kann für die pH-Berechnung Na^+ vernachlässigt werden. Na^+ kann kein H^+ aufnehmen. Formal kann zwar $\text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} + \text{H}^+$ angeschrieben werden. Weil aber NaOH per Definition ein starker Elektrolyt ist, entsteht daraus wieder (100%) $\text{Na}^+ + \text{OH}^-$ und damit die wenig nützliche Gesamtgleichung $\text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O}$. (in Kapitel 6 auch genannt.)

● Für die Ampholyte H_2PO_4^- und HPO_4^{2-} sollte als Näherungsformel (5-1) und nicht (5-2) benutzt werden! Zu beachten ist die richtige Zuordnung der Säurekonstanten K_1 und K_2 ! K_2 beschreibt die Reaktion des Ampholyten als Säure. "1" beschreibt die Reaktion des Ampholyten als Base, K_1 ist die Säurekonstante der korrespondierenden Säure des Ampholyten.

NaH_2PO_4

Ampholyt; (5-2): $\{2,16 + 7,21\}/2 = 4,69$

(5-1) $[\text{H}^+]^2 = \{K_1 K_2 c + K_1 K_W\} / \{K_1 + c\} \rightarrow \text{pH} = 4,70$ ("exakt" 4,70)

⇒ (5-1) gut anwendbar im gesamten Konzentrationsbereich, (5-2) nur bei hohen Konzentrationen.

Na_2HPO_4

Ampholyt; (5-2): $\{7,21 + 12,33\}/2 = 9,77$

(5-1) $[\text{H}^+]^2 = \{K_1 K_2 c + K_1 K_W\} / \{K_1 + c\} \rightarrow \text{pH} = 9,73$ ("exakt" 9,73)

⇒ (5-1) gut anwendbar im gesamten Konzentrationsbereich

Na₃PO₄

als schwache Base **PO₄³⁻**; (3-2): $\text{pOH} = \{14 - 12,33 - \log(0,1)\}/2 = 1,34 \rightarrow \text{pH} = \mathbf{12,67}$
("exakt": **12,57**)

{Für Konzentrationen < 0,01 (3-4) anstelle von (3-2)!}

(NH₄)-Salze mit H₂PO₄⁻ und HPO₄²⁻

Keine einfachen Näherungen (für Ampholyt und schwache Base) möglich!

Erwartet wird, dass die Ammoniumlösungen eventuell saurer reagieren.

"exakt" pH: (NH₄)H₂PO₄ 4,70 (**4,698**) - Vergleich NaH₂PO₄ 4,70 (**4,700**)

(NH₄)₂HPO₄ **8,07** - Vergleich Na₂HPO₄ **9,73**

Mit der Kenntnis der Konzentrationen der Teilchensorten könnte ähnlich wie vorher bei Oxalat und Carbonat auch hier eine Rechnung durchgeführt werden - falls dies tatsächlich gewünscht wird.

Eine Bearbeitung mit dem Hägg-Diagramm wird nicht mehr durchgeführt!

(NH₄)₃PO₄

(9-1) $\text{pH} \approx \{14 + \text{pK}_S - \text{pK}_B\} / 2 = \{14 + 12,33 - 4,75\} / 2 = \mathbf{10,79}$.

Richtige Zuordnung - vergleiche Ammoniumoxalat!

Base = NH₃ (pK_B = 4,75); Säure = HPO₄²⁻ (pK_S = 12,33);

oder Säure = NH₄⁺ (pK_S = 14 - 4,75); Base = PO₄³⁻ (pK_B = 14 - 12,33).

Die Formel berücksichtigt nicht die Stöchiometrie 3 NH₄⁺ in 1 (NH₄)₃PO₄.

(9-3) $x^2 \{K_{S1} - K_{S3}\} - x \cdot (n+1) \cdot c \cdot K_{S1} + K_{S1} \cdot n \cdot c^2 = 0$

K_{S1} für NH₄⁺ = 10^{-9,25}; K_{S3} für HPO₄²⁻ = 10^{-12,33}; c = 0,1; n = 3

Rechnung: x = 0,0999 $\Rightarrow$ pH = **8,95**. ("exakt" **8,96**)

"Exakt" liegen 98,2% HPO₄²⁻, 0,04% PO₄³⁻ - aber auch 1,8% H₂PO₄⁻ vor.

Die Annahme, dass überwiegend Phosphat und Hydrogenphosphat ein Gleichgewicht bildet, ist ungenau erfüllt. Trotzdem ist die pH-Berechnung sehr genau! Wichtig ist, dass von Phosphat aus gesehen, vor allem Hydrogenphosphat vorliegt!

(NH₄)₂NaPO₄ und (NH₄)Na₂PO₄

(9-1): pH = **10,79**

(9-3): wie für (NH₄)₃PO₄

(NH₄)₂NaPO₄: n = 2; pH = **9,25** ("exakt" **9,26**)

(NH₄)Na₂PO₄: n = 1; pH = **10,79** ("exakt" **10,75**)

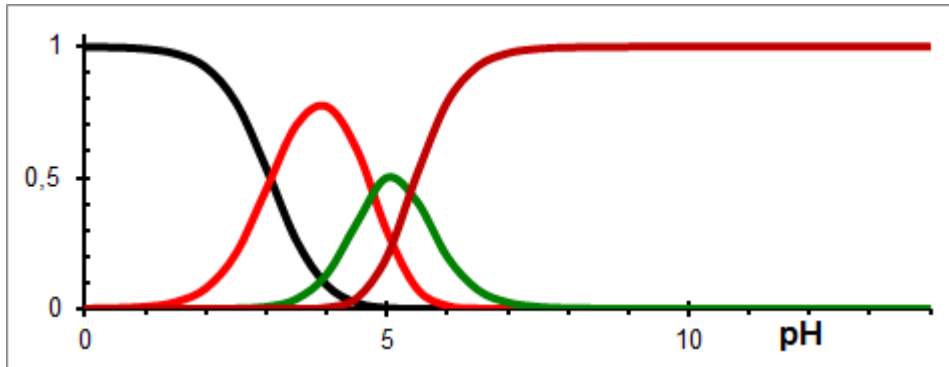
Hier ist auch (9-1) gut, weil für (9-1) auch 1 NH₄⁺ angenommen wird.

17. Citronensäure $\text{HOOC-CH}_2\text{-C(OH)(COOH)-CH}_2\text{-COOH}$; $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$

3-wertige Säure, $\text{pK}_{\text{S1}} = 3,07$, $\text{pK}_{\text{S2}} = 4,77$, $\text{pK}_{\text{S3}} = 5,40$; Säure als H_3A abgekürzt

Die pK_{S} -Werte liegen nun nahe beieinander. Wie gut sind die Näherungen?

Relative Konzentrationen; $[\text{H}_3\text{A}] / [\text{H}_2\text{A}^-] / [\text{HA}^{2-}] / [\text{A}^{3-}]$



Bei niedrigen pH-Werten, entsprechend hohen Konzentrationen, nur 2 Teilchensorten. Das erleichtert die Anwendung von Näherungsformeln. Mit zunehmendem pH-Wert, entsprechend niedrigen Konzentrationen, 3 Teilchensorten. Wie gut sind dann noch Näherungsformeln?

17.1. Citronensäure, verschiedene Konzentrationen

- Bei **Konzentration die größer als K_{S2}** sind, also ca. 10^{-5} mol/l, darf als 1-wertige schwache Säure gerechnet werden. Sinnvollerweise mit (3-3), $[\text{H}^+]^2 + \text{K}_{\text{S1}} [\text{H}^+] - c_{\text{S}} \text{K}_{\text{S1}} = 0$
- **Zwischen K_{S2} (10^{-5}) und $\sqrt{\text{K}_{\text{W}}}$ (10^{-7})** ist die **Berechnung in 2 Stufen, sinnvoll** mit (4-8, 4-9) anwendbar.
- **Unter $\sqrt{\text{K}_{\text{W}}}$ (10^{-7})** zusätzlich Berücksichtigung der Autoprotolyse von H_2O , siehe "Phosphorsäure: Näherung 4".

A1 $c = 0,2$; **A2** $c = 0,01$; **A3** $c = 10^{-5}$; **A4** $c = 10^{-7}$; **A5** $c = 10^{-9}$

L1 $c = 0,2$. "exakt": $\text{pH} = 1,90$

(3-1): $\text{pH} = \{3,07 - \log(0,2)\}/2 = 1,89$ (sehr gut)

(3-3): $[\text{H}^+] = -(10^{-3,07}/2) + \{(10^{-3,07}/2)^2 + 10^{-3,07} \cdot 0,2\}^{1/2} = 0,01263$; $\text{pH} = 1,90$

L2 $c = 0,01$. "exakt": $\text{pH} = 2,60$

(3-3): $\text{pH} = 2,60$

L3 $c = 10^{-5}$. "exakt": $\text{pH} = 4,78$

(3-3): $\text{pH} = 5,00$ (Abweichung)

(4-8, 4-9): $[\text{H}^+]_{1. \text{ Stufe}} = 9,89 \cdot 10^{-6} = \text{H1}$; $\text{K}_2 = 10^{-4,77}$; $\text{X}^2 + (\text{K}_2 + \text{H1}) \text{X} - \text{H1} \text{K}_2 = 0$

$\text{X} = 5,23 \cdot 10^{-6}$; $\text{H}^+ = 1,51 \cdot 10^{-5}$; $\text{pH} = 4,82$

☺ Obwohl schon $\approx 11\%$ Citrat³⁻ vorliegen, also wegen der geringen Differenz zu pK_3 die 3. Dissoziation merklich eintritt, ist die Berücksichtigung von nur den ersten 2 Stufen noch sehr gut erlaubt!

L4 $c = 10^{-7}$. "exakt": $\text{pH} = 6,49$

(3-3): $\text{pH} = 7,00$ (deutliche Abweichung)

(4-8, 4-9): $\text{pH} = 6,70$

"Näherung 4" liefert $\text{pH} = 6,52$ (sehr gut)

☺ Siehe Nachbemerkung!

Nachbemerkung - "ABER": Der Vergleich von L4 von Citronensäure und Phosphorsäure zeigt, dass es **kein einfaches, allgemeines Rezept** gibt, **wie gut die Näherungsformel ist**. Nur bei Citronensäure ist die Übereinstimmung mit dem "exakten" Wert "sehr gut". Selbstverständlich können für eine bestimmte Säure (mit bestimmten pK-Werten) durch Modellrechnungen die Gültigkeitsbereiche für verschiedene Formeln berechnet werden - wenn dafür ein Bedarf besteht!

L5 $c = 10^{-9}$. "exakt": pH = **6,99**

(3-3): pH = 9,00 (völlig falsch - alkalische Lösung)

(4-8, 4-9): pH = 8,70 (völlig falsch - alkalische Lösung)

"Näherung 4" liefert pH = **6,99** (sehr gut)

Nur 2% H^+ kommen von der Dissoziation der Citronensäure. Es liegen $\approx 98\%$ Citrat³⁻ vor, die Annahmen von (4-8,9) -nur 1. und 2. Stufe wichtig - sind also praktisch gar nicht erfüllt! Wegen des geringen Beitrags der Säure zu Gesamt- H^+ wirkt sich dieser große Fehler aber nicht auf die pH-Berechnung aus.

➔ **Weitgehend gute Näherungsformeln möglich.**

⇒ Näherungsformeln für den pH-Wert sind möglich. Die Anteile aller Teilchensorten werden damit aber teilweise völlig falsch berechnet!

⇒ Zur Berechnung der Zusammensetzung (Anteile aller Teilchensorten) sollte die "exakte" Lösung verwendet werden! Die Näherungsformeln betrachten die Kopplung mehrerer Gleichgewichte - außer für hohe Konzentrationen - nur ungenau.

17.2. Natrium- und Ammoniumsalze, $c = 0,1$

Na₃A

als schwache 1-wertige Base A^{3-} :

(3-2): $pOH = \{14 - 5,40 - \log(0,1)\}/2 = 4,80 \Rightarrow pH = \mathbf{9,20}$ ("exakt": **9,20**)

Trotz der eng zusammenliegenden pK-Werte sehr gut!

(NH₄)₃A:

(9-1): $pH \approx \{14 + pK_S - pK_B\} / 2 = \{14 + 5,40 - 4,75\} / 2 = \mathbf{7,33}$

(9-3) $x^2 \{K_{S1} - K_{S3}\} - x \cdot (n+1) \cdot c \cdot K_{S1} + K_{S1} \cdot n \cdot c^2 = 0$

K_{S1} für $NH_4^+ = 10^{-9,25}$; K_{S3} für $HA^{2-} = 10^{-5,40}$; $c = 0,1$; $n = 3$

Rechnung: $x = 0,00303 \Rightarrow pH = \mathbf{7,08}$. ("exakt" **7,09**).

(NH₄)₂NaA

(9-1): pH = 7,33;

(9-3) mit $n = 2$; pH = **7,17** ("exakt" **7,17**)

(NH₄)Na₂A

(9-1): pH = **7,33**;

(9-3) mit $n = 1$; pH = **7,33** ("exakt" **7,33**)



Selbst für eng zusammenliegende pK-Werte kann der pH-Wert von Salzen Typ "schwach/schwach" sehr gut mit einer Näherungsformel berechnet werden.

Ausnahme: Ammoniumsalze der Ampholyten H_2A^- und HA^{2-} .