

Wässrige Lösungen

Konzentrationen, pH-Werte,
CSB-Werte



Themen

1. Konzentrationsangaben
2. Mischungskreuz
3. Löslichkeitsprodukt
4. pH-Werte abschätzen
5. CSB-Werte abschätzen

1. Übliche Konzentrationsangaben:

<u>Name</u>	<u>Einheit</u>	<u>Bedeutung</u>
Molarität c	mol/l	1 Mol Substanz je Liter fertiger Lösung ist $c = 1$ M. Temperaturabhängig!
Massenanteil w	%	10 Gramm Substanz pro kg Lösung sind $w = 1$ %
Volumenanteil v	%	10 ml Substanz auf 1 l fertiger Lösung sind $v = 1$ %. Temperaturabhängig!

- Mit „**Konzentration**“ ist meist die **Molarität** gemeint. „Molarität“ ist ein Kurzwort für Stoffmengenkonzentration.
- Die **Molalität** wird kaum benutzt: Molalität = mol/kg; Mol Substanz je kg Lösungsmittel. Die Einheit ist nicht temperaturabhängig, aber die Lösung ist volumetrisch nicht zu dosieren.
- Die „**Normalität**“ berücksichtigt, dass einige Säuren oder Laugen mehr als eine wirksame Einheit (H^+ bzw. OH^-) mitbringen. 1 mol Schwefelsäure H_2SO_4 liefert doppelt so viele H^+ -Ionen wie ein Mol Salzsäure HCl . Eine 1-molare (1 M) Salzsäure ist daher 1-normal (1 N), eine 1-molare Schwefelsäure ist 2-normal.
- **w**: Der Nachteil dieser Angabe ist, dass die Dichte der Lösung bekannt sein muss, wenn eine bestimmte Stoffmenge abgemessen werden soll. Beispiel: Konzentrierte Natronlauge hat eine Dichte von $\rho = 1,36$ kg/l, $w = 33\%$. Die Lösungen lassen sich aber wiegen.
- Vorsicht bei **v**: Manchmal wird als eine 10%ige Lösung fälschlich eine Lösung bezeichnet, die aus 100 ml Substanz und 900 ml Lösungsmittel gemischt wurde. Diese Mischung muss aber nicht 1 l ergeben!

2. Das Mischungskreuz

- ✓ Das Mischungskreuz ist ein einfaches Werkzeug, um das Ergebnis von Mischungen zu erhalten.
- ✓ Gemischt werden zwei unterschiedlich konzentrierte Lösungen der selben Substanz

Beispiele:

- Wie viel hochkonzentrierte Säure muss zugegeben werden, um eine im Umlauf verwässerte Säure wieder auf die alte Stärke zu bringen?
- Wie viel Nährsalzkonzentrat muss zugegeben werden, damit die Lösung in einem Biotricklingfilter die optimale Konzentration behält?
- Wieviel Säure muss zum Wasser gegeben werden, um eine bestimmte Konzentration einzustellen?
- u. v. a. m.

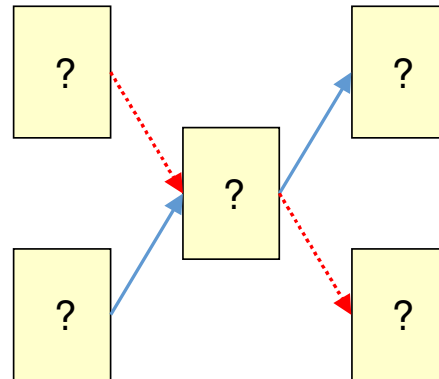
Aufgabe: Schwefelsäure einstellen

Ist-Wert: 0,065 mol/l,
1 m³;

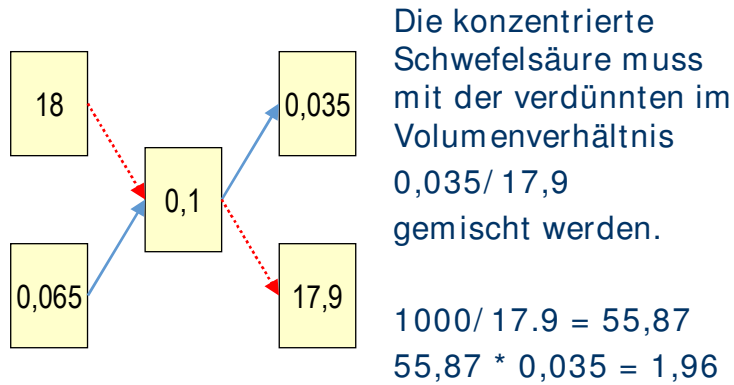
Soll-Wert: 0,1 mol/l;

Vorhanden: 18 mol/l

Füllen Sie das
Mischungskreuz aus und
berechnen die benötigte
Menge Schwefelsäure.

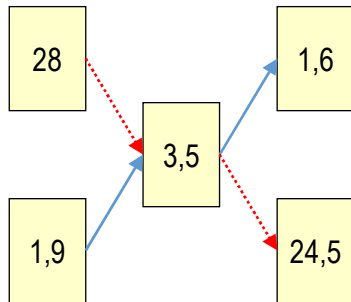


Lösung: Schwefelsäure einstellen



- Die berechneten 17,9 Volumenanteile der verdünnten Säure sind die vorhandenen 1000 l, ein Volumenanteil ist daher 55,87 l
- 1,96 l konz. Schwefelsäure müssen in den Tank gegeben werden, um die Konzentration wieder einzustellen.
- Wenn mit massenbasierten Angaben gerechnet wird, dann bezieht sich das berechnete Verhältnis auf die Massen der Lösungen.
- Cave: bei der volumenbasierten Berechnung werden Volumeneffekte vernachlässigt. In dem berechneten Beispiel sind sie jedoch nur minimal.

Lösung: Das Solebad füllen



**Massenbasierte
Angaben!**

$$\frac{\text{konz.Sole}}{\text{verd.Sole}} = \frac{1,6\text{Teile}}{24,5\text{Teile}}$$

$$26,1\text{Teile} = 300.000\text{Liter}$$



$$300.000 \text{ l} = 309.000 \text{ kg}$$

18.942 kg konz. Sole

290.058 kg verd. Sole

Die Mengen müssen entweder gewogen oder mit Hilfe der Dichte aus den Massen errechnet werden.

3. Löslichkeitsprodukt L

Wie viel eines Salzes kann in Wasser gelöst sein?

- ✓ Das LP bezieht sich nur auf salzartige Verbindungen
- ✓ Es wird nur für schwerlösliche Verbindungen verwendet
- ✓ Das LP ist temperaturabhängig
- ✓ Beispiele: Wasserhärte, Rückstände von Fällungsmitteln im Wasser, etc.

- Das Löslichkeitsprodukt hat nichts mit der Löslichkeit molekularer Verbindung in Wasser zu tun.
- Es gibt auch anorganische Moleküle, auch solche, die äußerlich und ihrer Formel nach wie Salze „aussehen“, z. B. Hg_2Cl_2
- Das Löslichkeitsprodukt gilt auch für leichtlösliche Salze, nur müssen im Grunde die Aktivitäten statt der Konzentrationen eingesetzt werden. Bis zu einer Konzentration von ca. 0,1 mol/l kann man aber auch mit den Konzentrationen rechnen, da sich die Ionen gegenseitig nicht beeinflussen.
- Meistens steigt das Löslichkeitsprodukt mit der Temperatur, es gibt aber auch einige Salze, die im Kalten besser löslich sind.
- Das Löslichkeitsprodukt ist nützlich, um z. B.
 - Rückstände von Metallionen im Wasser nach Fällungsbehandlungen abzuschätzen
 - abzuschätzen, wie viel von bestimmten Metallionen in Lösung sein kann
 - den benötigten Überschuss eines Fällungsmittels auszurechnen, damit ein Grenzwert eingehalten werden kann.

Mathematische Darstellung des L:

K = Kation, A = Anion, Salz = K_xA_y

Auflösevorgang: $K_xA_y \rightleftharpoons x K + y A$

Löslichkeitsprodukt:

$$L_{(KA)} \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right]^{(x+y)} = [K]^x \times [A]^y \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right]^{(x+y)} = \text{konst.}$$

- Das Löslichkeitsprodukt ist definiert als das Produkt der Konzentrationen aller beteiligten Ionen. Ionen, die n-fach im Salz vorhanden sind, gehen mit dem Exponenten n in das Löslichkeitsprodukt ein.
- Wird das Löslichkeitsprodukt überschritten, fällt Salz aus der Lösung aus. Die Quelle der Ionen ist dabei egal, sie können auch aus anderen Salzen stammen.
- Solange noch ein Bodenkörper des ungelösten Salzes vorhanden ist, gilt das Löslichkeitsprodukt.
- Die Einheit des Löslichkeitsproduktes ist $(\text{mol/l})^{x+y}$.
- Kleinere LP bedeuten geringere Löslichkeiten (bei Salzen gleichen Typs, d. h. wenn x, y gleich sind).
- Die Zahlen können sehr klein werden, daher wird oft auch der pL-Wert, analog dem pH-Wert, als $pL = -\log L$ definiert.
- Thermodynamischer Hintergrund: Die Gleichgewichtslage stellt sich durch die Konkurrenz der Gitterenergie einerseits, und der Solvatationsenergie andererseits ein:

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln L$$

Eisen-(III)-hydroxid Fortsetzung

$$\begin{aligned}L_{(Fe(OH)_3)} &= c(Fe^{3+}) \times 3^3 \times c^3(Fe^{3+}) \\ &= 9 \times c^4(Fe^{3+})\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}c(Fe^{3+}) &= \sqrt[4]{\frac{L_{(Fe(OH)_3)}}{9}} \\ &= 1,33 \times 10^{-10} \frac{mol}{l}\end{aligned}$$

In manchen Fällen ist die effektive Löslichkeit der Salze viel höher, als man nach dem thermodynamischen Löslichkeitsprodukt erwarten würde, nämlich dann, wenn Komplexbildner in der Lösung vorhanden sind.

Bei Eisen(III) sind von fast allen Anionen Komplexe bekannt.

Lösung: Kalkmilch I

$$L_{(Ca(OH)_2)} = 5,02 \times 10^{-6} \frac{\text{mol}^3}{\text{l}^3}$$

$$= c_{(Ca)} \times c_{(OH)}^2$$

$$c_{(OH)} = 2 \times c_{(Ca)}$$

$$L_{(Ca(OH)_2)} = c_{(Ca)} \times 4 \times c_{(Ca)}^2$$

$$\frac{L_{(Ca(OH)_2)}}{4} = c_{(Ca)}^3$$

$$c_{(Ca)} = \sqrt[3]{\frac{L_{(Ca(OH)_2)}}{4}}$$

$$= 0,011 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$$c_{(OH)} = 0,022 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$$\text{pH} \approx 12,3$$

- Auflösevorgang: Ca(OH)₂ löst sich in 2 OH⁻-Ionen und 1 Ca²⁺-Ion auf.
- Das Löslichkeitsprodukt ist das Produkt der Konzentrationen jedes Teilchens aus dem Auflösevorgang.
- 0,01 mol/l Ca entspricht 0,44 g/l. Die Kalkmilch ist nicht sonderlich gut löslich!
- Die Konzentration von OH⁻-Ionen ist doppelt so hoch wie die von Ca²⁺-Ionen, weil bei jedem Auflösevorgang für 1 Ca²⁺-Ion 2 OH⁻-Ionen in Lösung gehen.
- 0,022 mol/l OH⁻ entspricht etwa pH = 12,3

Lösung: Kalkmilch II, nach NaOH-Zugabe

$$\begin{aligned}
 L_{(\text{Ca}(\text{OH})_2)} &= 5,02 \times 10^{-6} \frac{\text{mol}^3}{\text{l}^3} \\
 &= c_{(\text{Ca})} \times c_{(\text{OH})}^2
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 4 \frac{\text{g}}{\text{l}} \text{NaOH} &= 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \\
 c_{(\text{OH})} &= 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}} + 0,122 \frac{\text{mol}}{\text{l}}
 \end{aligned}$$

Vereinfachende
Annahme

$$\begin{aligned}
 \frac{L_{(\text{Ca}(\text{OH})_2)}}{c_{(\text{OH})}^2} &= c_{(\text{Ca})} \\
 \frac{5,02 \times 10^{-6} \frac{\text{mol}^3}{\text{l}^3}}{0,122^2 \frac{\text{mol}^2}{\text{l}^2}} &= 3,37 \times 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}} \\
 &= 14 \frac{\text{mg}}{\text{l}}
 \end{aligned}$$

- Es werden 4 g/l NaOH zu der Kalkmilch gegeben, deren Ionenkonzentrationen bereits auf Folie 18 berechnet wurden.
- 4 g/l NaOH = 0,1 mol/l
- Vereinfachende Annahme: Die Konzentration von OH beträgt 0,022 mol/l (aus Kalkmilch) + 0,1 mol/l (aus Natronlauge) = 0,122 mol/l
- Die Zahlenwerte werden eingesetzt und die Gleichung nach der Konzentration von Ca aufgelöst.
- Der Zusatz an NaOH bewirkt eine kräftige Reduktion des Ca-Gehaltes („Vervollständigung der Fällung“).
- Das Phänomen kann ausgenutzt werden, um z. B. ein Schwermetall so vollständig wie möglich aus einem Wasser zu entfernen.

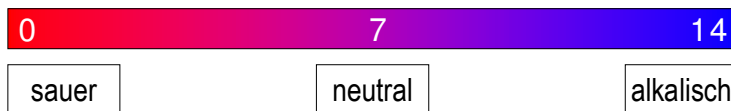
4. pH-Werte abschätzen

- ✓ Die pH-Skala
- ✓ starke und schwache Säuren und Basen
- ✓ benötigte Stoffdaten
- ✓ Schätzmethoden

Die pH-Skala

Der pH-Wert ist definiert als
„Negativer dekadischer Logarithmus der
 H_3O^+ -Konzentration“

$$pH = - \log [H_3O^+]$$



Beispiele:

- 1 M Salzsäure („verdünnte Salzsäure“): pH = 0
- 1 M NaOH: pH = 14
- Regenwasser: pH = 6 (wegen Kohlensäure)
- 5% Essigsäure (Haushaltssessig): pH = 2
- Ammoniaklösung w = 3,5%: pH = 9,5

Anmerkungen:

- Die pH-Skala gilt nur für wässrige Lösungen, nicht für solche in Wasser-Alkohol-Gemischen o. ä.
- Obwohl gelegentlich pH-Werte von > 14 und < 0 genannt werden, machen diese Werte wenig Sinn. Für die Erstellung der pH-Skala wurden einige Näherungen vorgenommen, die dann nicht mehr zutreffen.

Der pH-Wert hängt ab von...

- ✓ der Stärke der Säure oder Base (**pK_A**- bzw. **pK_B**-Wert)
- ✓ der Konzentration der Säure oder Base in Wasser (**mol/ l**)

Definition des pK_A- bzw. pK_B-Wertes:

Der pK-Wert ist der negative dekadische Logarithmus der Gleichgewichtskonstante im Massenwirkungsgesetz für die Dissoziation der Säure oder Base, in welche die Wasserkonzentration (näherungsweise als konstant angenommen) mit hineingenommen wurde.

Reaktion der Säure/Base mit Wasser:

Säure = HA

- Dissoziation: $HA + H_2O \rightarrow H_3O^+ + A^-$
- $K_A = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \text{konst.}$
- $-\log K_A = pK_A$

Für die Base B gilt analog:

- Dissoziation: $B + H_2O \rightarrow BH^+ + OH^-$
- $K_B = \frac{[OH^-][BH^+]}{[B]} = \text{konst.}$
- $-\log K_B = pK_B$

Durch verschiedene Ersetzungen ($[H^+] = 10^{-pH}$, $[H^+] = [A^-]$, $[A^-] + [HA] = [HA]_0$, für Basen analog) und der Eigendissoziationskonstante des Wassers ($[H^+][OH^-] = 10^{-14} = \text{konst.}$) kommt man zu den später besprochenen Formeln für den pH-Wert.

Kleine bis negative pK_A- bzw. pK_B-Werte deuten auf eine starke Base oder Säure hin.

Starke und schwache Säuren oder Laugen

Daumenregel:

- ✓ starke Säure: $pK_A < 0$
- ✓ starke Base: $pK_B < 0$

Starke Säuren und Basen dissoziieren vollständig, die anderen je nach Konzentration nur teilweise.

Es gibt keinen echten Unterschied zwischen starken und schwachen Säuren und Basen, aber ab den genannten pK-Werten dissoziieren die Verbindungen so vollständig, dass man näherungsweise das Gleichgewicht vernachlässigen kann.

Bei den schwachen Säuren und Basen muss man berücksichtigen, dass sie dem Ostwald'schen Verdünnungsgesetz folgen:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_s}{c}}; \alpha = \text{Verdünnungsgrad}, c = \text{Konzentration}, K_s = \text{Gleichgewichtskonstante}$$

(Je größer die Konzentration, umso unvollständiger die Dissoziation. Je stärker die Säure, umso vollständiger die Dissoziation.)

Benötigte Stoffdaten zur pH-Wert-Berechnung:

- ✓ pKA- bzw. pKB-Werte
- ✓ bei anderen Gehaltsangaben als Konzentration die Dichte der Lösung

Einige Listen von pK-Werten im Internet:

http://home.planet.nl/~skok/techniques/laboratory/pka_pkb.html

<http://cicum92.cup.uni-muenchen.de/puchinger/konstanten/konstanten.html#pKSwerte>

Dichten findet man am besten in Chemikalienkatalogen unter den entsprechenden Konzentrationen, z.B.

<http://www.chemdat.de>

<http://www.sigmaaldrich.com/>

Weil pK-Werte im Internet wenig zu finden sind, sind auf der folgenden Seite die wichtigsten Werte tabellarisch zusammengefasst.

Verbindung	Formel	pKA(1)	pKA(2)	pkB
Perchlorsäure	HO ₄ Cl	-9		
Iodwasserstoffsäure	HI	-8		
Bromwasserstoffsäure	HBr	-6		
Schwefelsäure	H ₂ SO ₄	-3	1,92	
Salzsäure	HCl	-2		
Salpetersäure	HNO ₃	-1,32		
Chlorsäure	HO ₃ Cl	0		
Trichloressigsäure	CCl ₃ COOH	0,89		
Dichloressigsäure	CHCl ₂ COOH	1,3		
Oxalsäure	H ₂ C ₂ O ₄	1,42	4,21	
Phosphorsäure	H ₃ PO ₄	1,96	7,12	
Schweflige Säure	H ₂ O + SO ₂	1,96	7	
Chlorige Säure	HO ₂ Cl	2		
Chloressigsäure	CH ₂ ClCOOH	2,66		
Fluoressigsäure	CH ₂ FCOOH	2,66		
Fluorwasserstoffsäure	HF	3,14		
Ameisensäure	HCOOH	3,7		
Essigsäure	HO ₂ C ₂ H ₃	4,75		
Propionsäure	C ₂ H ₅ COOH	5,05		
Kohlensäure	CO ₂ + H ₂ O	6,52		
Schwefelwasserstoffsäure	H ₂ S	6,9		
Hypochlorige Säure	HOCl	7,25		
Borsäure	H ₃ BO ₃	9,24		
Kieselsäure	H ₄ SiO ₄	10		
Ammoniak	NH ₃			4,75
Carbonat	CO ₃ (²⁻)			3,6
Hydroxide von Na, K, ...				starke Basen

pH-Wert-Berechnung bei Säuren

Starke Säuren: $pH = -\log[HA]$

Schwache Säuren: $pH = \frac{(pK_A - \log[HA]_0)}{2}$

Lösung: pH-Wert verdünnter Salzsäure

Volumen der Lösung:	1001,3 l
Menge HCl:	$12 \text{ mol/l} \cdot 1,3 \text{ l} = 15,6 \text{ mol}$
Konzentration im Tank:	$15,6 \text{ mol} / 1001,3 \text{ l} = 0,016 \text{ mol/l}$
starke Säure:	$\text{pH} = -\log 0,016 = 1,8$

- Zur Bestimmung der molaren Konzentration der Säure wird zunächst das Gesamtvolumen und die darin gelöste molare Menge HCl bestimmt
 - HCl ist eine starke Säure; die entsprechende Formel wird verwendet.
-
-
-
-
-
-
-
-
-
-

Aufgabe: pH-Wert von Essigsäure

Speiseessig: $w = 5\%$

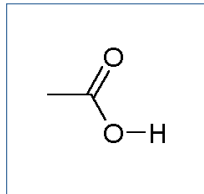
Essigessenz: $w = 25\%$

Welchen pH-Wert haben die beiden
Lösungen?

$pK_{(\text{Essigs.})} = 4,75$

$\rho \approx 1 \text{ g/cm}^3$

Essigsäure:



Lösung: Essigsäure

Essigsäure $C_2H_4O_2$, Molmasse:	$M = 62 \text{ g/mol}$
Essigsäure $w = 5\%$, Konzentration:	$50 \text{ g/l} = 1,24 \text{ g/mol}$
Schwache Säure:	$pH = 0,5 (4,75 - \log 1,24) \approx 2,33$
Essigsäure $w = 25\%$, Konzentration:	$250 \text{ g/l} = 4 \text{ mol/l}$
Schwache Säure:	$pH = 0,5 (4,75 - \log 4) \approx 2,07$

pH-Wert-Berechnung bei Basen

Starke Basen: $pH = 14 + \log[B]$

Schwache Basen: $pH = 14 - \frac{pK_B - \log[B]}{2}$

5. Abschätzen des CSB-Wertes

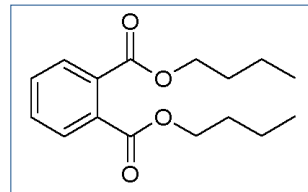
- ✓ CSB = Chemischer Sauerstoff-Bedarf
- ✓ Einheit: mg O/l
- ✓ keine Unterscheidung der Einzelsubstanzen
- ✓ Berechnet werden kann der ThSB (Theoretischer Sauerstoff-Bedarf)

- Der CSB-Wert ist der wichtigste Einzelparameter bei der Beurteilung von Abwässern.
- Abgabekosten für das Wasser werden oft nach CSB-Stufen eingeteilt.
- Der CSB-Wert wird nach einer DIN-Methode oder als Schnelltest in Küvetten gemessen: Bestimmt wird der Verbrauch an Chromschwefelsäure bei der Oxidation aller oxidierbaren Spezies im Wasser.
- Diese Methode oxidiert fast alle Verbindungen.
- Nach der folgenden Methode wird der ThSB-Wert berechnet, der dem CSB-Wert sehr nahe kommt.
- Mit der Methode kann man beurteilen, um wie viel der Eintrag einer organischen Substanz ins Wasser den ThSB-Wert erhöhen wird.
- Zur Voraussage des gesamten ThSB-Wertes müssen alle im Wasser vorhandenen Bestandteile addiert werden. Die ThSB-Werte der einzelnen Bestandteile addieren sich zum Gesamtwert.

Rechenbeispiel: Dibutylphthalat

Dibutylphthalat (ein Pharma-Hilfsstoff)
soll mit Wasser extrahiert werden.

Die Löslichkeit in Wasser
bei 20 °C beträgt 11 mg/l.



Um wie viel erhöht sich dadurch der
ThSB-Wert des Wassers?

Lösung: Dibutylphthalat in Wasser

Summenformel:	$C_{16}H_{22}O_4$
Molekulargewicht:	278,4 g/ mol
Konzentration:	11 mg/ l = $3,95 \cdot 10^{-5}$ mol/ l

Dibutylphthalat in Wasser II

Reaktion	Sauerstoffverbrauch pro Mol
$16 C + 32 O \rightarrow 16 CO_2$	32 O
$22 H + 11 O \rightarrow 11 H_2O$	11 O
4 O sind im Molekül	- 4 O
Summe:	39 O = 624 g

- Sauerstoff, der vom Molekül bereits „mitgebracht“ wird, muss abgezogen werden.
- Dibutylphthalat bewirkt bei der Oxidation einen Sauerstoffverbrauch von 39 Mol O je Mol.

