

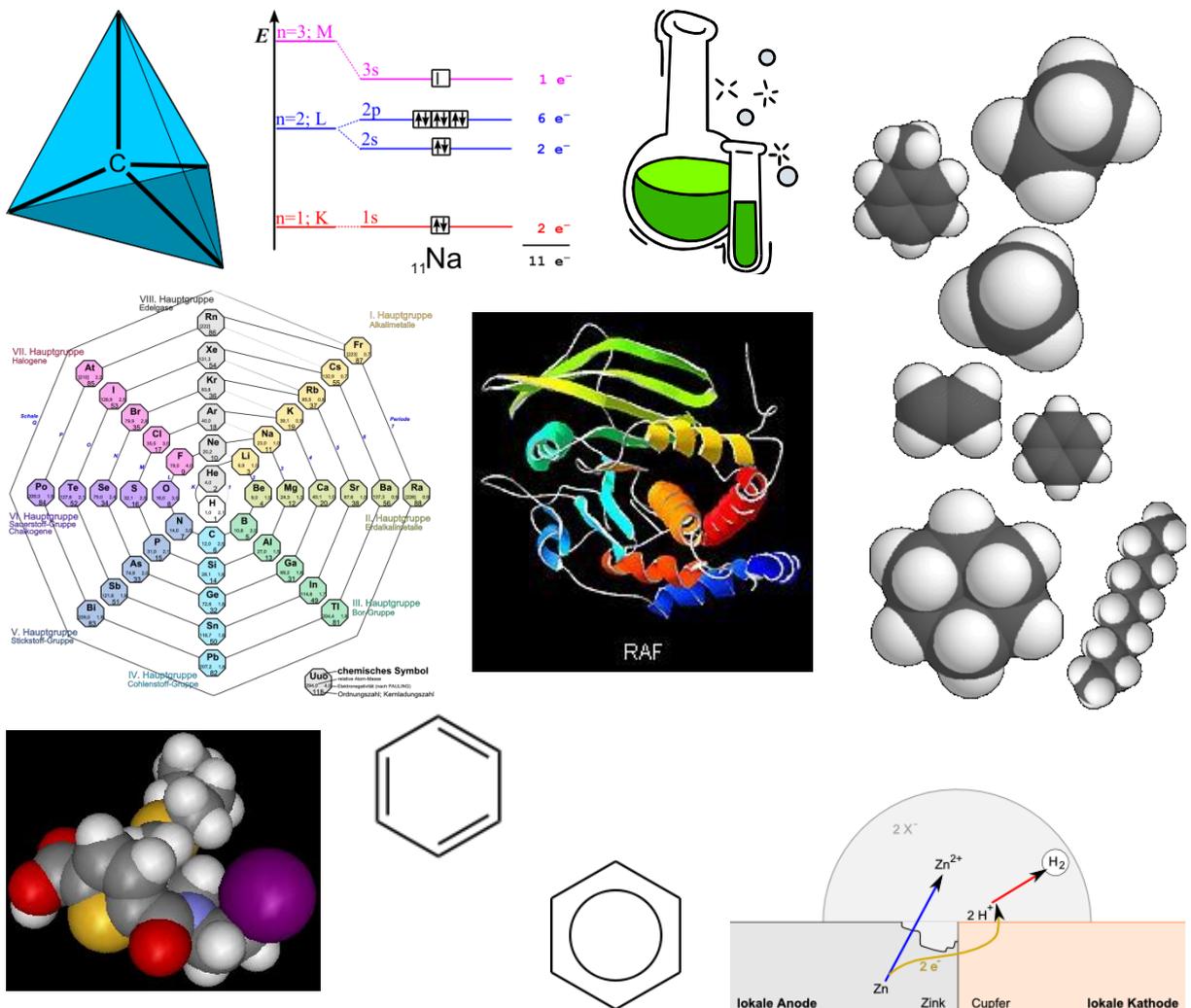
Allgemeine Chemie

mit besonderen Bezügen zur Biologie und Ernährungslehre

in der Sekundarstufe II

Teil 3b: chem. Reaktion – Reaktions-Arten

Autor: L. Drews

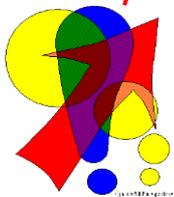


Bilder-Quellen (z.T. nachbearb.): commons.wikimedia.org (Algrech + Van Flamm); UD-Bildschirmshoner; ..., lsp: dre

Version 0.49 (2025) teilredigierte Arbeitsversion!!!

Legende:

mit diesem Symbol werden zusätzliche Hinweise, Tips und weiterführende Ideen gekennzeichnet

**Nutzungsbestimmungen / Bemerkungen zur Verwendung durch Dritte:**

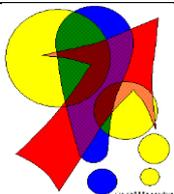
- (1) Dieses Skript (Werk) ist zur freien Nutzung in der angebotenen Form durch den Anbieter (lern-soft-projekt) bereitgestellt. Es kann unter Angabe der Quelle und / oder des Verfassers gedruckt, vervielfältigt oder in elektronischer Form veröffentlicht werden.
- (2) Das Weglassen von Abschnitten oder Teilen (z.B. Aufgaben und Lösungen) in Teildrucken ist möglich und sinnvoll (Konzentration auf die eigenen Unterrichtsziele, -inhalte und -methoden). Bei angemessen großen Auszügen gehören das vollständige Inhaltsverzeichnis und die Angabe einer Bezugsquelle für das Originalwerk zum Pflichtteil.
- (3) Ein Verkauf in jedweder Form ist ausgeschlossen. Der Aufwand für Kopierleistungen, Datenträger oder den (einfachen) Download usw. ist davon unberührt.
- (4) Änderungswünsche werden gerne entgegen genommen. Ergänzungen, Arbeitsblätter, Aufgaben und Lösungen mit eigener Autorenschaft sind möglich und werden bei konzeptioneller Passung eingearbeitet. Die Teile sind entsprechend der Autorenschaft zu kennzeichnen. Jedes Teil behält die Urheberrechte seiner Autorenschaft bei.
- (5) Zusammenstellungen, die von diesem Skript – über Zitate hinausgehende – Bestandteile enthalten, müssen verpflichtend wieder gleichwertigen Nutzungsbestimmungen unterliegen.
- (6) Diese Nutzungsbestimmungen gehören zu diesem Werk.
- (7) Der Autor behält sich das Recht vor, diese Bestimmungen zu ändern.
- (8) Andere Urheberrechte bleiben von diesen Bestimmungen unberührt.

Rechte Anderer:

Viele der verwendeten Bilder unterliegen verschiedensten freien Lizenzen. Nach meinen Recherchen sollten alle genutzten Bilder zu einer der nachfolgenden freien Lizenzen gehören. Unabhängig von den Vorgaben der einzelnen Lizenzen sind zu jedem extern entstandenen Objekt die Quelle, und wenn bekannt, der Autor / Rechteinhaber angegeben.

public domain (pd)	Zum Gemeingut erklärte Graphiken oder Fotos (u.a.). Viele der verwendeten Bilder entstammen Webseiten / Quellen US-amerikanischer Einrichtungen, die im Regierungsauftrag mit öffentlichen Mitteln finanziert wurden und darüber rechtlich (USA) zum Gemeingut wurden. Andere kreative Leistungen wurden ohne Einschränkungen von den Urhebern freigegeben.
gnu free document licence (GFDL; gnu fdl)	
creativecommons (cc) 	od. neu ... Namensnennung ... nichtkommerziell ... in der gleichen Form ... unter gleichen Bedingungen

Die meisten verwendeten Lizenzen schließen eine kommerzielle (Weiter-)Nutzung aus!

**Bemerkungen zur Rechtschreibung:**

Dieses Skript folgt nicht zwangsläufig der neuen **ODER** alten deutschen Rechtschreibung. Vielmehr wird vom Recht auf künstlerische Freiheit, der Freiheit der Sprache und von der Autokorrektur des Textverarbeitungsprogramms microsoft® WORD® Gebrauch gemacht.

Für Hinweise auf echte Fehler ist der Autor immer dankbar.

Inhaltsverzeichnis:

Seite

6. Arten chemischer Reaktionen	6
6.1. weitere Arten und Einteilungs-Möglichkeiten chemischer Reaktionen	9
6.1. Säure-Base-Reaktionen	11
6.1.1. Säure- und Base-Begriffe / Säure-Base-Konzepte	15
6.1.1.1. Säuren und Basen nach ARRHENIUS	15
6.1.1.2. Säuren und Basen nach CADY (Solvens-Theorie der Säuren und Basen) ..	21
6.1.1.3. Säuren und Basen nach BRÖNSTEDT (Protonen-Theorie der Säuren und Basen)	24
typische konjugierte / korrespondierende Säure-Base-Paare	32
Protolyse-Grad	33
6.1.1.4. Autoprotolyse des Wassers	35
Auto-Protolyse anderer Stoffe.....	39
6.1.1.5. Neutralisation	40
6.1.1.6. Welche Reaktionen sind den nun genau Säure-Base-Reaktionen?	50
6.1.1.7. Weiterentwicklung der Säure-Base-Konzepte.....	53
Einteilung und Zuordnung von (bedeutenden) Säuren und Basen zu wissenschaftlichen und Theorie-basierten historischen Gruppen.....	56
6.1.1.8. die Stärke von Säuren und Basen	57
Anwendung des Massenwirkungs-Gesetzes auf Säure-Base-Reaktionen.....	61
Ladungs-Bilanz in Säure-Base-Systemen	75
Protolyse-Grad und das OSTWALDsche Verdünnungs-Gesetz	76
BJERRUM / HÄGG-Diagramme	80
6.1.1.9. Protolyse von Salzen	81
6.1.1.10. kombinierte Säure-Base-Gleichgewichte	85
6.1.2. der pH-Wert	87
6.1.2.1. Ableitung des pH-Wertes über das Massenwirkungs-Gesetz	92
6.1.2.2. der pOH-Wert	96
6.1.2.3. Berechnung des pH-Wertes von (sehr) starken Säuren.....	97
6.1.2.4. Berechnung des pH-Wertes von starken Basen	99
6.1.2.5. Berechnung des pH-Wertes von schwachen Säuren.....	100
schwache und stark verdünnte Säuren:	101
6.1.2.6. Berechnung des pH-Wertes von schwachen Basen	103
6.1.2.7. Berechnung des pH-Wertes aus der Säurekonstante	105
6.1.2.8. Berechnung der Säurekonstante aus dem pH-Wertes	106
6.1.2.9. Berechnung des pH-Wertes von Salzen	108
6.1.2.9.1. Salze aus Säuren und Basen mit vergleichbarer Stärke	108
6.1.2.9.2. Salze von Säuren und Basen mit unterschiedlicher Stärke.....	110
Übersicht zur qualitativen Abschätzung und Bestimmung des pH-Wertes von Salzen	118
6.1.2.10. pH-Indikatoren.....	119
Hausrezepte für Säure-Base-Indikatoren:	122
6.1.3. Puffer / Puffer-Lösungen	123
Ammonium-Puffer	132
Phosphat-Puffer	133
Blut – ein ganz spezieller Saft.....	136
der Boden als Puffer-System	137
Puffer-Systeme in Industrie und Technik	138
6.1.4. Zusammenfassung: Bildungs-Möglichkeiten von (anorganischen) Salzen	142
6.2. Redox-Reaktionen / Reaktionen mit Elektronen-Übergang	143
6.2.1. klassische Betrachtung von Oxidation und Reduktion	143
6.2.2. die moderne Betrachtung von Oxidation und Reduktion	149
6.2.3. Sonderfälle der Redox-Reaktionen – Disproportionierung, Komproportionierung, Autokatalyse,	162
6.2.4. Stärke von Redox-Reaktionen / Möglichkeiten für Redox-Reaktionen / Redox-Reihe	165

6.2.5. Konzentrations-Abhängigkeit von Redox-Reaktionen	173
NERNSTsche Gleichung	173
Herleitung der NERNSTschen Gleichung	174
6.2.6. pH-Abhängigkeit der Redox-Reaktionen	175
6.2.7. Nachweis-Reaktionen auf der Basis von Redox-Reaktionen	179
6.2.7.1. Iodometrie	179
6.2.7.2. Manganometrie	180
6.2.8. Wieviel Redox steckt im Hochofen-Prozess?	181
6.2.8.1. moderne Wasserstoff-Technologie	183
6.2.9. Redox-Reaktionen im Licht	185
6.2.9.1. Schwarz-Weiß-Photographie	185
6.2.9.2. Farb-Photographie	186
6.2.y. elektro-chemische Reaktionen (Elektro-Chemie)	188
6.2.x.1. Elektrolyte	190
6.2.y.1. GALVANische Elemente	195
FARADAYsches Gesetze	205
OHMsches Gesetz	209
Leitfähigkeit	209
KOHLRAUSCHsches Quadratwurzel-Gesetz und die Äquivalent-Leitfähigkeit	211
Leitfähigkeits-Titrationsen	215
klassische Säure-Base-Titration	215
Titration von Natriumchlorid	216
Abhängigkeit des Elektroden-Potentials	218
Standard-Elektroden-Potentiale	222
Standard- und Vergleichs-Elektroden	223
Standard-Wasserstoff-Elektrode	223
Kalomel-Elektrode	223
6.2.y.2. elektro-chemische Spannungs-Reihe	225
6.2.y.3. Lokal-Elemente	226
6.2.y.4. Batterien	227
6.2.y.5. Brennstoff-Zellen	231
6.2.y.6. Korrosion / Rosten	233
6.2.y.6.1. Rosten	235
6.2.y.6.2. besondere Formen der Korrosion	239
6.2.y.6.3. Korrosions-Schutz	239
6.2.y.7. Elektrolysen	243
6.2.y.8. Galvanisation	258
6.2.y.9. Akkumulatoren (Akku's)	259
6.2.y.10. Vergleich verschiedener elektrochemischer Elemente	267
6.3. Fällungs-Reaktionen	273
6.4. Komplex-Reaktionen	274
6.5. weitere Chemie-assoziierte Vorgänge	275
6.5.1. Extraktions-Gleichgewichte	275
6.5.2. Ionen-Austauscher-Gleichgewichte	275
6.5.3. oszillierende chemische Reaktionen	276
7. Nachweis-Reaktionen	278
7.1. einfache Stoff-Nachweise	279
Allgemeines Schema:	279
7.1.1. klassische Stoff-Nachweise	280
7.2. einfache Ionen-Nachweise	281
7.3. Trennungs-Gänge	283
7.4. Nachweise für Stoffgruppen	285
7.5. Nachweise für Lebensmittel-Bestandteile	286
7.5.1. Wasser	286
7.5.2. Fette / Lipide	286
7.5.3. Kohlenhydrate / Zucker / Stärke / Saccharide	287
7.5.4. Aminosäuren / Proteine / Eiweiße	289
7.6. Nachweise spezieller funktioneller oder Struktur-bildender Gruppen	290

8. Zusammenfassung und Systematisierung zu Reaktionen und Bindungen	296
Übersichten (zum Ausfüllen).....	297
Literatur und Quellen:	299
<i>Hilfs-Tabellen, Formeln, Schemata etc. zum Ausdrucken</i>	303
Säuren / Basen / Salze / Säure-Base-Reaktionen	303
Redox-Reaktionen.....	304

interessante / weiterführende / begleitende Links:

www.ltam.lu/IntroductionCD.html (div. Flash-Animationen zur Chemie (dt.))

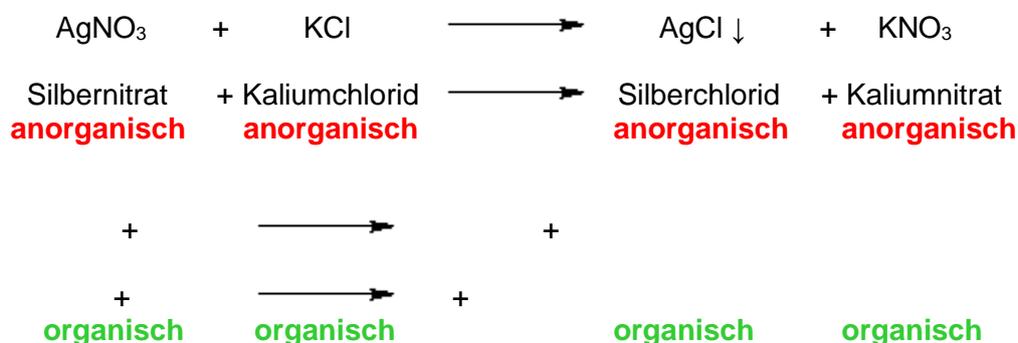
<http://www.lte.lu/chimie/shama/javapgrs.htm> (div. JAVA-Programme (JAR-Dateien))

<http://www.lte.lu/chimie/2GSN/Cours/tdm.htm> (div. Chemie-Themen)

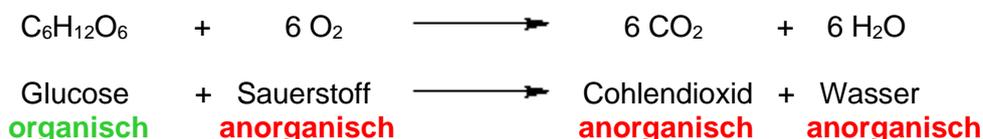
6. Arten chemischer Reaktionen



Die Vielzahl bekannter chemischer Reaktionen zwingt zur Systematisierung. Je nach Bewertungskriterium gibt es verschiedene Möglichkeiten zur Unterteilung. Eine sehr einfache Möglichkeit wäre die Einteilung in anorganische und organische Reaktionen. In diesem Fall würden wir nach der Art der reagierenden Stoffe unterscheiden.



Schon die Reaktion von Glucose (Traubenzucker) mit Sauerstoff würde uns in Schwierigkeiten bringen.



Dominieren hier die drei anorganischen Stoffe (\rightarrow anorganische Reaktion) oder das größere Molekül Glucose (\rightarrow organische Reaktion)?

Der eine oder andere Leser wird sich vielleicht noch daran erinnern, dass es sich bei der gegebenen Gleichung um die Zusammenfassung der Zellatmung geht. Also doch eine organische Reaktion, zumal sie in lebenden Zellen abläuft. Doch da fällt uns ein, Glucose ist auch einfach so brennbar. Die einfache Oxidation lässt sich auch so realisieren. Dann wäre es doch eine anorganische Reaktion. Also hier kommen wir so nicht weiter!

Im Allgemeinen werden Reaktionen, die mindestens eine organische Verbindung enthalten der organischen Chemie zugeordnet.

Die Reaktions-Geschwindigkeit als Kriterium zur Charakterisierung von Reaktionen haben wir beim Thema Kinetik dargestellt. Versucht man aber dabei Reaktionen einzuordnen, die wir intuitiv oder aus Erfahrung als ähnlich verstehen, dann verstreuen die sich schnell mal über zwei bis drei Geschwindigkeits-Klassen. Also auch kein so gutes Kriterium.

Die Unterscheidung hinsichtlich der Energie-Aufnahme oder Abgabe haben wir bei der Thermodynamik chemischer Reaktionen besprochen. Wir unterscheiden dabei endotherme Reaktionen (mit Energie-Aufnahme) von exothermen Reaktionen (mit Energie-Abgabe). Mit der Beachtung von Energie-Übergängen kommen wir dem Wesen chemischer Reaktion auch schon näher.

Eine weitere Möglichkeit wäre es, das zugrundeliegende Reaktions-Schema zu bewerten. Bei einer Addition reagieren zwei oder mehr Stoffe zu einem Produkt. Das Reaktions-Prinzip kann mit der allgemeinen Gleichung:



beschrieben werden. **Additionen** sind typische Synthesen (Bildungs-Reaktionen). Verfolgt man die ursprünglichen Atome oder Atom-Gruppen (A und B) weiter, dann ließe sich das Reaktions-Schema auch so schreiben:



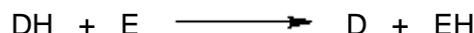
Die Umkehrung einer Addition nennen wir **Eliminierung**. Bei ihnen bilden sich aus einem Stoff mehrere kleinere.



Eliminierungen gehören zur Klasse der Analysen (Zerlegungs-Reaktionen). Bleibt noch eine Gruppe von Reaktionen, bei denen es zum Austausch von Atomen oder Atom-Gruppen kommt. Solche Reaktionen nennen wir **Substitutionen**. Sie folgen dem Reaktions-Schema:



Will man den Übergang des Atoms bzw. der Atom-Gruppe wieder genauer darstellen, könnte man auch:



schreiben.

Chemiker suchen aber eher nach dem inneren / tieferen Wesen einer chemischen Reaktion. Aus wissenschaftlicher Sicht bieten sich deshalb auch eher Unterscheidungen an, die das genaue Reaktions-System einbeziehen.

Zu solchen Reaktions-Arten gehören die Säure-Base-Reaktionen (\rightarrow [6.1. Säure-Base-Reaktionen / Reaktionen mit Protonen-Übergang](#)). Zuerst sieht es zwar so aus, als würden wir nur die reagierenden Stoffe / Stoff-Klassen betrachten – eben die Säuren und Basen. Beim genaueren Hinsehen werden wir erkennen, dass es sich um eine spezielle Übergangs-Reaktion (Schema-Typ: Substitution) handelt. Desweiteren können verschiedene Stoffe in Säure-Base-Reaktionen eingehen, die scheinbar gar nicht zu den Säuren oder Basen gehören.

Auf der gleichen Ebene der Einteilung finden wir auch die Redox-Reaktionen. Sie sind ebenfalls spezielle Übergangs-Reaktionen (\rightarrow [6.2. Redox-Reaktionen / Reaktionen mit Elektronen-Übergang](#)).

Definition(en): Addition (Additions-Reaktion)

Eine Addition ist eine chemische Reaktion, bei der zwei oder mehr Stoffe zu einem Reaktions-Produkt vereint werden.

Definition(en): Eliminierung (Eliminierungs-Reaktion)

Eine Eliminierung ist eine chemische Reaktion, bei der ein Stoff ein oder mehrere Bestandteile abspaltet.

Definition(en): Substitution (Substitutions-Reaktion)

Eine Substitution ist eine chemische Reaktion, bei der es zum Austausch von Atomen oder Atom-Gruppen zwischen mindestens zwei Stoffen kommt.

6.1. weitere Arten und Einteilungs-Möglichkeiten chemischer Reaktionen



Die Vielzahl und Vielgestaltigkeit chemischer Reaktionen zwingt zu völlig unterschiedlichen Klassifizierungen und Systematisierungen.

Chemische Reaktionen lassen sich nach verschiedensten offensichtlichen und hintergründigen Kriterien unterteilen. Einige – praktisch interessante und relevante – Varianten sollen nun kurz vorgestellt werden.

nach der Art der Verteilung der Reaktions-Partner ineinander:

- **homogene Reaktionen**

- **heterogene Reaktionen**

Einteilung homogener Systeme und Reaktionen:

- **Gas - Gas** z.B. klassische Reaktion von gemischten Gasen
$$\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \longrightarrow 2 \text{HCl}$$
- **Gas - Flüssigkeit** z.B. gelöstes Gas (in der Flüssigkeit) mit der Flüssigkeit
—————>
- **Flüssigkeit - Flüssigkeit**
—————>
- **Flüssigkeit - Festkörper**
—————>
- **Festkörper - Festkörper**
—————>

Einteilung heterogener Systeme, passender Grenzflächen und Reaktionen:

- **Gas - Flüssigkeit** z.B. Reaktion eines Stoffes (Gas) mit einem gelösten Stoff (in der Flüssigkeit)
 \longrightarrow
- **Gas - Festkörper** z.B. Reaktion von Festkörpern mit dem umgebenden Gas; Grenzfläche für Reaktion von entscheidender Bedeutung
 $4 \text{ Fe} + 3 \text{ O}_2 \longrightarrow 2 \text{ Fe}_2\text{O}_3$
- **Flüssigkeit - Flüssigkeit** z.B. bei zwei nicht miteinander mischbaren Flüssigkeiten
 $\text{Na(Hg)} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{NaOH} + \frac{1}{2} \text{ H}_2$
- **Flüssigkeit - Festkörper** z.B. Auflösungs- und Kristallisations-Reaktionen; elektrolytische Reaktionen; Reaktionen von Säuren mit Metallen, ...
 $\text{Zn} + 2 \text{ HCl} \longrightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{ H}_2$
- **Festkörper - Festkörper** z.B.
Diffusion i.A. stark eingeschränkt; Reaktion häufig nur direkt an der Grenzfläche
 $\text{Fe} + 3 \text{ S} \longrightarrow \text{FeS}_3$

:

•

•

•

•

•

6.1. Säure-Base-Reaktionen



Säuren sind den Menschen durch die Vielzahl säuerlich schmeckender Lebensmittel seit Millionen von Jahren bekannt. Da wir auf unserer Zunge über spezielle Rezeptoren verfügen, ist dieser Geschmack sicher einer bekanntesten.

Vor allem mit den pflanzlichen Säuren hatten die Menschen in der Frühzeit und im frühen Mittelalter zuerst bewussten Kontakt. Apfelsäure, Zitronensäure, aber auch die Ameisensäure, die sowohl in Ameisen wie auch in Brennnesseln vorkommt waren die "bekanntesten" Stoffe, ohne dass diese als solche erkannt wurden.

Zu Frühzeiten der "chemischen" Forschung – auch schon lange vor den Alchemisten - wurde die Stoffgruppe durch die Erkennung am Geschmack charakterisiert. Irgendwann wurde der Geschmack auch Namensgebend. Natürlich jeweils unterschiedlich in den Sprachen und Sprachgruppen. Für Säuren existiert fast immer ein Begriff. Basen wurde eher ignoriert und schon gar nicht als Stoffgruppe empfunden.

Die älteste bekannte Säure als Einzelstoff ist die Essigsäure. Sie gilt auch als die erste künstlich hergestellte Säure.

Zum Geschmack kam dann auch die ätzende Wirkung weiteres Säure-Merkmal hinzu.

Erst mit Beginn des 14. Jhd. kamen anorganische Säuren dazu. Schmecken war jetzt nicht mehr ohne Weiteres möglich, da diese Säuren i.A. stark ätzend wirken. Sie schmecken aber auch noch in starker Verdünnung sauer (**Sicherheitsvorschrift:** bei anorganischen Säuren ist kein Geschmacks-Test erlaubt!!! Im Chemie-Unterricht gilt dies natürlich ganz allgemein!)

Die Menschen haben auch beobachtet, dass Säuren Marmor auflösen (unter Blasenbildung). Dies kam dann als weiteres Merkmal zur Klassifizierung hinzu.

Basen – früher Alkalien genannt – haben eher bitteren bis seifigen Geschmack und bei Berührung einen seifigen und mehr nachhaltigen ätzenden Eindruck (fühlen sich schlüpfrig an)

Die ersten genutzten Basen waren Soda und Pottasche (basische Salze) für Wasch-Zwecke. Daher stammt auch der Begriff "alkalisch" (von: arab.: alqaljan = Pottasche).

Als ein weiteres Charakteristikum für Säuren wurde die Aufhebung deren Wirkung in Anwesenheit von Basen festgestellt. Es verschwand dabei sowohl der Geschmack, die ätzende Wirkung als auch die Marmor-auflösende Wirkung. Basen und Säuren können sich gegenseitig neutralisieren, d.h. ihre charakteristischen Eigenschaften verschwinden, wobei Salze entstehen.

Später fand man Pflanzen-Farbstoffe (zuerst Lackmus), die auf Säuren und Basen unterschiedlich reagierten und somit als Erkennungs- bzw. Anzeige-Substanz - sogenannte Indikatoren – dienen konnten. Roter Lackmus (ein Pflanzen-Auszug) färbte sich mit Basen blau, blauer Lackmus mit Säuren rot (BOYLE (1664)). Noch heute spricht man bei vielen Test's für Entscheidungen metaphorisch vom Lackmus-Test.

Die Veränderungen an Farben waren den Handwerkern im Mittelalter bekannt. Sie nutzten sie zur Bleiche, Fixierung von Farbstoffen, Konservierung, ...

Basen hatten eine große Verwendung in der Herstellung von Seife.

Die Herstellung von Dick-Milch, Sauerkraut und eingelegtem Gemüse (Gurken, ...) gehörte zum Handwerk der Haushälterinnen und Köchinnen.

Das Säuern war neben dem Pökeln (Einsalzen) und dem Räuchern eine der wichtigsten Methoden zur Haltbarmachung von Lebensmitteln. So etwas wie Kühlschränke gab es nicht.

Köche kennen auch die Farbveränderungen von Rot- oder auch Blaukraut (Rotkohl). Je nach Säure-Gehalt verfärbt sich der Saft von rot-violetten bis zum blauen Farbton.

Unter chemischen Bedingungen, kann man noch mehr bzw. auch weniger Säure (sozusagen Antisäure → Base) hinzufügen. Dann bilden sich noch extremere Verfärbungen. Rotkohl unter solch extremen Bedingungen würde uns aber nicht mehr schmecken bzw. wäre sogar Gesundheitsgefährlich.

Die genaue Zuordnung der Farben zu den (viel später definierten) sogenannten pH-Werten findet der interessierte Leser im Abschnitt [6.1.2. der pH-Wert](#).



Rotkohl-Saft bei verschiedenen pH-Werten (Säure-Gehalten)
Q: de.wikipedia.org (Supermartl)

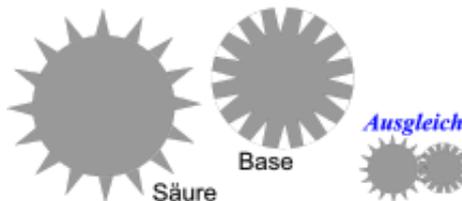
Im Mittelalter gab es dann die ersten Versuche Stoffgruppen auf Grund ihrer chemischen Eigenschaften zu definieren. Vorher verband man die Stoffe eher intuitiv oder mehr allgemeingültig zu Gruppen. Für die "chemischen" Hintergründe interessierte man sich damals noch nicht.

Johann GLAUBER (1604 - 1670) entwickelte dann erste "chemische" Verfahren zur Herstellung von Säuren, u.a. Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure. Er verallgemeinerte auch schon den Sachverhalt, das Metall und Säure ein Salz ergeben.

TACHENIUS (1660) postulierte: Säuren sind Stoffe, die sauer schmecken, mit unedlen Metallen unter Bildung eines Gases reagieren und mit Kalk aufschäumen. TACHENIUS war der "Allchemisten-Name" von Otto TACKE, einem deutschen Arzt und Chemiker.

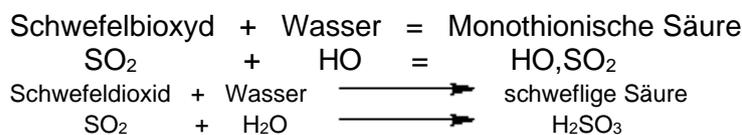
Nicolas LEMERY (1645 - 1715) entwickelte "Korpuskel-Theorie"

er stellte sich Säuren und Basen als kugelige Gebilde vor, wobei die Säure Spitzen an ihrer Oberfläche haben, die eben den sauren Geschmack "stechen" Basen besitzen Eindellungen, die genau zu den Spitzen passen, wodurch dann ein Ausgleich (Neutralisation) möglich ist

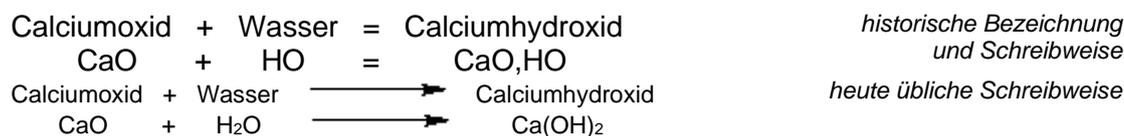


Der Base-Begriff geht ebenfalls auf TACHENIUS () zurück. Unter Basen verstand er die (nichtflüchtigen) Stoffe, die mit (flüchtigen) Säuren Salze bildeten. Dabei bildeten die nichtflüchtigen Stoffe seiner Meinung nach die Grundlage (Basis) der Salze. Von "Basis" leitete sich dann auch der Begriff Base ab. Man fasste dann viele Stoffe (heute bekannt als Metallhydroxide, Metalloxide und Alkali- und Erdalkali-Carbonate) zu einer Gruppe zusammen, weil man sie als die Grundlage für die Herstellung von Salzen betrachtete.

LAVOISIER (1743 – 1794) nahm noch an, dass Säuren immer auf Nichtmetalloxiden und Basen auf Metalloxiden basieren. Bei der Reaktion mit Wasser bildeten sie dann entweder die Säure oder die Base. Dies war auch die gängige Methode zur Herstellung einer Säure oder Base. Man verwendete einfach das passende Nichtmetall- bzw. Metall-Oxid und löste es in Wasser. Auf LAVOISIER gehen aber auch Aussagen zurück, das der Sauerstoff der Teil sei, der einen Stoff sauer machen würde.



*historische Bezeichnung
und Schreibweise*
heute übliche Schreibweise

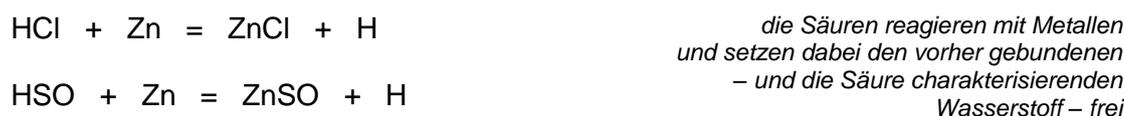


DAVY (1778 - 1829) entdeckte, dass es sich bei Chlor um ein Element handelt und erforschte dieses intensiv. Er konnte dann bei der Salzsäure nachweisen, dass der saure Charakter nicht vom Sauerstoff kommen könne, da Salzsäure überhaupt kein Sauerstoff enthält.



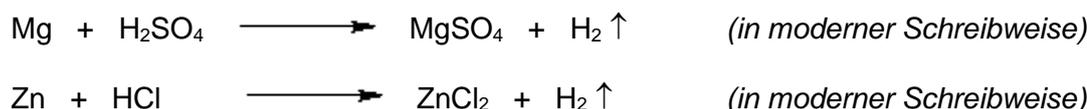
Nach DAVY (1811) sind Säuren solche Stoffe, die Wasserstoff chemisch gebunden enthalten und dieser durch Metalle austauschbar ist.

Damit widersprach und widerlegte er die Theorie von LAVOISIER.



LIEBIG brachte ebenfalls den Wasserstoff ins Spiel. Er konnte in allen Säuren Wasserstoff nachweisen. Da aber wiederum eine Vielzahl von Stoffen bekannt war, die ebenfalls Wasserstoff enthielten – sie aber nicht sauer reagierten – konnte dies auch noch nicht der Weisheit letzter Schluss sein.

Nach seiner Theorie waren Säuren Wasserstoff-haltige Stoffe, die sich mit Metallen zu Salzen umsetzen ließen. Bei der Reaktion wurde der Wasserstoff dann frei.



Für organische Säuren postulierte damals aber noch die Möglichkeit, dass diese statt des Wasserstoff's auch Metalle enthalten könnten.

Im 19. Jhd. kamen dann sehr viele neue Indikatoren dazu, die auch andere Farbübergänge zeigten. So ist z.B. Phenolphthalein bei Anwesenheit von Säuren farblos und bei Basen violett gefärbt. Durch Kombination mehrerer Indikatoren konnte man einen sogenannten Universal-Indikator entwickeln, der heute vor allem in einfachen Untersuchungen benutzt wird.

Indikator	Farbe im sauren Bereich	pH-Umschlag-Bereich	Farbe im basischen Bereich
Alizarinrot	gelb	10,8 – 11,2	dunkel violett
Methylorange	rot	4,5 – 5,0	ockergelb / orange
Methylrot	rot	5,2 – 5,6	gelb
Phenolphthalein	farblos	8,5 – 8,7	violett

Einige wenige Farbstoffe / Indikatoren zeigten sogar drei verschiedene Farben in Abhängigkeit von der Anwesenheit und den Reaktionen von Säuren und Basen an.

Indikator	Farbe im sauren Bereich		pH-Umschlag-Bereich 1	Farbe im neutralen Bereich		pH-Umschlag-Bereich 2	Farbe im basischen Bereich	
Bromthymolblau	rot		1,2 – 1,4	gelb		8,4 – 8,6	blau	
Thymolblau	rot		1,2 – 1,4	gelb		6,6 – 6,9		

6.1.1. Säure- und Base-Begriffe / Säure-Base-Konzepte

6.1.1.1. Säuren und Basen nach *ARRHENIUS*



Bis zum Ende des 19. Jahrhundert gab es in der Chemie keine wirklich allgemeingültige und anerkannte Theorie über die Säuren (und Basen). Erst 1884 stellte Svante *ARRHENIUS* (1859 – 1927) die Theorie der elektrolytischen Dissoziation (NOBEL-Preis (für Chemie) 1903) Unter Dissoziation verstand er die Auftrennung von Stoffen in Wasser in Ionen. Alle Säuren und Basen sind nach *ARRHENIUS* in wässriger Lösung Elektrolyte – also Lösungen, die den elektrischen Strom leiten.

Ionen-Theorie der Säuren und Basen

Definition(en): Dissoziation

Die Dissoziation ist der Vorgang, bei dem Stoff in Wasser in Ionen zerfallen.

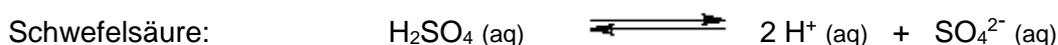
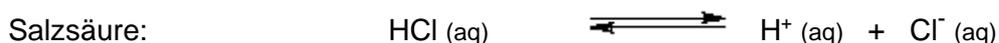
Definition(en): Elektrolyt

Ein Elektrolyt ist eine Lösung, die den elektrischen Strom leitet.

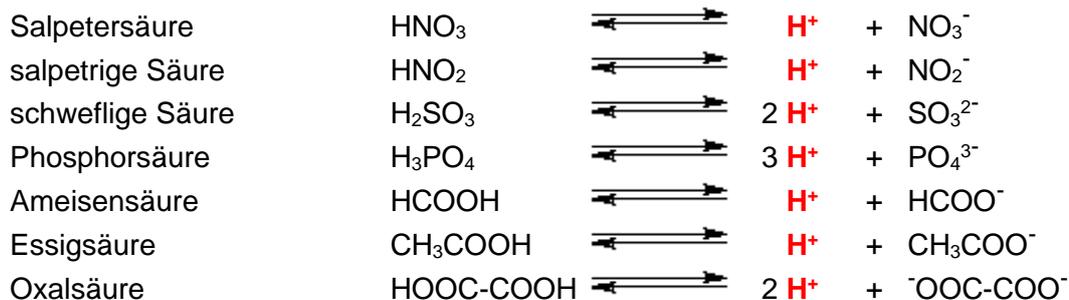
In der Schule haben die Meisten Säuren und Basen auf eine einfache Art kennengelernt. So dissoziierten Säuren in wässriger Lösung in Wasserstoff-Ionen und Säure-Rest-Ionen:



Manchmal legte der Chemie-Lehrer noch Wert darauf, dass die Gleichung irgendwie deutlich machte, dass es sich um einen Vorgang in wässriger Lösung handelte. Das indizierte (aq) für "aquatisiert" sollte das dann kennzeichnen.

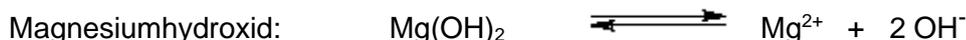


Dissoziationen weiterer bedeutsamer Säuren:

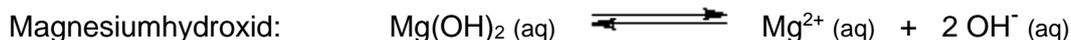
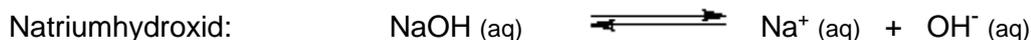


Als gemeinsames und sozusagen "saures" Merkmal wurden die Wasserstoff-Ionen (H^+) herausgearbeitet.

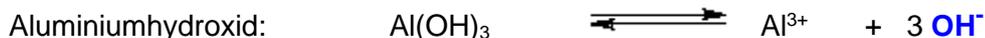
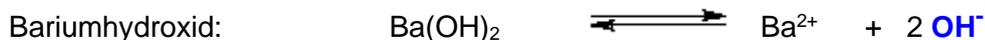
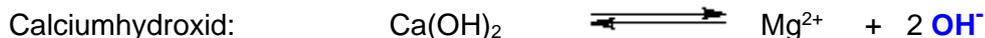
Entsprechend wurde bei den Basen vorgegangen:



und wenn es der Chemie-Lehrer wieder etwas genauer sehen wollte:



Dissoziationen weiterer bedeutsamer Basen:



Bei den Basen kristallisierte sich das Hydroxid-Ion (OH^-) als der basisch machende Bestandteil heraus.

Der schwedischer Chemiker Svante ARRHENIUS (1859 – 1927) entwickelte aus solchen Betrachtungen seinen Säure- und Base-Begriff. Nach ARRHENIUS (1883) sind Säuren solche Stoffe, die in einer wässrigen Lösung ein Wasserstoff-Ion abspalten. Basen sind dagegen Stoffe, die in wässriger Lösung ein Hydroxid-Ion abspalten.

Zu Ehren des Entwicklers dieser Betrachtungsweise sprechen wir auch vom ARRHENIUS-Konzept.

Definition(en): Säure (ARRHENIUS)

Säuren sind Stoffe, die in Wasser in Wasserstoff-Kationen (positiv geladene Wasserstoff-Ionen) und Säurerest-Anionen (negativ geladene Säurerest-Ionen) dissoziieren. Der saure Charakter geht von den Wasserstoff-Kationen aus.

Säuren sind Stoffe, die in wässrigen Lösungen Wasserstoff-Ionen abspalten.

Definition(en): Base (ARRHENIUS)

Basen sind Stoffe, die in Wasser in Metall-Kationen und Hydroxid-Anionen dissoziieren. Der basische Charakter geht von den Hydroxid-Anionen aus.

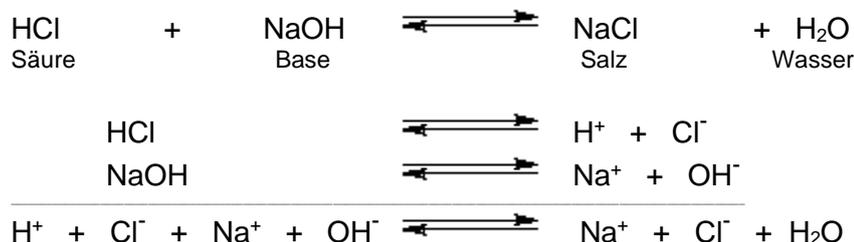
Basen sind Stoffe, die in wässrigen Lösungen Hydroxid-Ionen abspalten.

Problematisch ist aber z.B. das Ammoniak. In Lösung zeigt uns der Indikator Unitest mit seiner blauen Farbe scheinbar die Hydroxid-Ionen (in Wirklichkeit nur die fehlenden Wasserstoff-Ionen) an. Aber in der Formel für Ammoniak NH_3 ist beim besten Willen kein Sauerstoff für das Hydroxid-Ion zu finden.

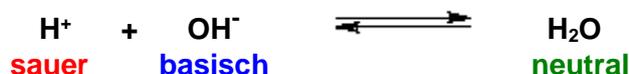


Daneben bleiben bei ARRHENIUS noch weitere Fragen offen, z.B.: Warum geben die Säuren ihre Wasserstoff-Ionen überhaupt ab?

Die gemeinsame Reaktion von Säuren und Basen wird im Konzept von ARRHENIUS schon mit behandelt. Bei deren Reaktion kommt es zur Neutralisation, d.h. Wasserstoff- und Hydroxid-Ionen heben ihre Wirkung gegenseitig auf. Im Ergebnis entsteht neben dem (neutralen) Wasser noch ein Salz.



Kürzt man vorschriftsmäßig alle Stoffe / Ionen usw. weg, die auf beiden Seiten in der gleichen Art stehen, dann erhält man die zentrale Gleichung der Neutralisation:



Aufgaben:

1. *In einem Reagenzglas wird Bromwasserstoffsäure-Lösung und Kaliumhydroxid-Lösung zur Reaktion gebracht. Stellen Sie nach dem obigen Schema die Gleichungen (bis hin zur Neutralisations-Gleichung) auf!*
2. *Stellen Sie die Neutralisations-Gleichungen für die folgenden Reaktionen auf!*
 - a) *Salzsäure mit Kaliumhydroxid*
 - b) *Lithiumhydroxid mit Salpetersäure*
 - c) *Schwefelsäure mit Magnesiumhydroxid*
 - d) *Phosphorsäure mit Bariumhydroxid*

ARRHENIUS konnte mit seiner Theorie zwei charakterisierende Eigenschaften von Säuren und Basen erklären. Durch die beim Auflösen der Stoffe entstehenden Ionen konnte man die elektrische Leitfähigkeit von Säuren und Basen verstehen. Zum Zweiten lässt sich mit seiner Theorie auch die gegenseitige Neutralisation erklären.

klassische anorganische Säure mit ihren Säure-Rest-Ionen

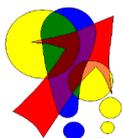
Name (trivial)	Summen-Formel	Struktur-Formel	Name des / der Säure-Rests /-Reste	Summen-Formel d. S-R.	Struktur-Formel d. S-R.
Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure)	HCl	$\text{H} - \overset{\ominus}{\text{Cl}}$	Chlorid-Ion	Cl^-	$\overset{\ominus}{\text{Cl}}$
salpetrige Säure	HNO ₂	$\overset{\ominus}{\text{O}} = \overset{\ominus}{\text{N}} - \overset{\ominus}{\text{O}} - \text{H}$	Nitrit-Ion	NO_2^-	$\overset{\ominus}{\text{O}} = \overset{\ominus}{\text{N}} - \overset{\ominus}{\text{O}}$
Salpetersäure	HNO ₃	$\begin{array}{c} \overset{\ominus}{\text{O}} \\ // \\ \text{N} - \overset{\ominus}{\text{O}} - \text{H} \\ // \\ \overset{\ominus}{\text{O}} \end{array}$	Nitrat-Ion	NO_3^-	$\begin{array}{c} \overset{\ominus}{\text{O}} \\ // \\ \text{N} - \overset{\ominus}{\text{O}} \\ // \\ \overset{\ominus}{\text{O}} \end{array}$
schweflige Säure	H ₂ SO ₃	$\begin{array}{c} \overset{\ominus}{\text{O}} - \text{H} \\ \\ \overset{\ominus}{\text{O}} = \text{S} \\ \\ \overset{\ominus}{\text{O}} - \text{H} \end{array}$	Hydrosulfit-Ion	HSO_3^-	$\begin{array}{c} \overset{\ominus}{\text{O}} \\ \\ \overset{\ominus}{\text{O}} = \text{S} \\ \\ \overset{\ominus}{\text{O}} - \text{H} \end{array}$
			Sulfit-Ion	SO_3^{2-}	$\begin{array}{c} \overset{\ominus}{\text{O}} \\ \\ \overset{\ominus}{\text{O}} = \text{S} \\ \\ \overset{\ominus}{\text{O}} \end{array}$
Schwefelsäure	H ₂ SO ₄	$\begin{array}{c} \overset{\ominus}{\text{O}} - \text{H} \\ \\ \overset{\ominus}{\text{O}} = \text{S} = \overset{\ominus}{\text{O}} \\ \\ \overset{\ominus}{\text{O}} - \text{H} \end{array}$	Hydrosulfat-Ion	HSO_4^-	$\begin{array}{c} \overset{\ominus}{\text{O}} \\ \\ \overset{\ominus}{\text{O}} = \text{S} = \overset{\ominus}{\text{O}} \\ \\ \overset{\ominus}{\text{O}} - \text{H} \end{array}$
			Sulfat-Ion	SO_4^{2-}	$\begin{array}{c} \overset{\ominus}{\text{O}} \\ \\ \overset{\ominus}{\text{O}} = \text{S} = \overset{\ominus}{\text{O}} \\ \\ \overset{\ominus}{\text{O}} \end{array}$
Kohlensäure	H ₂ CO ₃	$\begin{array}{c} \overset{\ominus}{\text{O}} - \text{H} \\ \\ \overset{\ominus}{\text{O}} = \text{C} \\ \\ \overset{\ominus}{\text{O}} - \text{H} \end{array}$	Hydrogencarbonat-Ion	HCO_3^-	$\begin{array}{c} \overset{\ominus}{\text{O}} \\ \\ \overset{\ominus}{\text{O}} = \text{C} \\ \\ \overset{\ominus}{\text{O}} - \text{H} \end{array}$
			Carbonat-Ion	CO_3^{2-}	$\begin{array}{c} \overset{\ominus}{\text{O}} \\ \\ \overset{\ominus}{\text{O}} = \text{C} \\ \\ \overset{\ominus}{\text{O}} \end{array}$
Phosphorsäure	H ₃ PO ₄	$\begin{array}{c} \overset{\ominus}{\text{O}} - \text{H} \\ \\ \overset{\ominus}{\text{O}} = \text{P} - \overset{\ominus}{\text{O}} - \text{H} \\ \\ \overset{\ominus}{\text{O}} - \text{H} \end{array}$	Dihydrogenphosphat-Ion	H_2PO_4^-	$\begin{array}{c} \overset{\ominus}{\text{O}} - \text{H} \\ \\ \overset{\ominus}{\text{O}} = \text{P} - \overset{\ominus}{\text{O}} \\ \\ \overset{\ominus}{\text{O}} - \text{H} \end{array}$
			Hydrogenphosphat-Ion	HPO_4^{2-}	$\begin{array}{c} \overset{\ominus}{\text{O}} \\ \\ \overset{\ominus}{\text{O}} = \text{P} - \overset{\ominus}{\text{O}} \\ \\ \overset{\ominus}{\text{O}} - \text{H} \end{array}$
			Phosphat-Ion	PO_4^{3-}	$\begin{array}{c} \overset{\ominus}{\text{O}} \\ \\ \overset{\ominus}{\text{O}} = \text{P} - \overset{\ominus}{\text{O}} \\ \\ \overset{\ominus}{\text{O}} \end{array}$

weitere anorganische Säure mit ihren Säure-Rest-Ionen

Name (trivial)	Summen-Formel	Struktur-Formel	Name des Säure-Rests	Summen-Formel d. S-R.	Struktur-Formel d. S-R.
Fluorwasserstoffsäure	HF	$\text{H} - \overline{\text{F}}$	Fluorid-Ion	F^-	$\overline{ \text{F} }^\ominus$
Bromwasserstoffsäure	HBr	$\text{H} - \overline{\text{Br}}$	Bromid-Ion	Br^-	$\overline{ \text{Br} }^\ominus$
Iodwasserstoffsäure	HI	$\text{H} - \overline{\text{I}}$	Iodid-Ion	I^-	$\overline{ \text{I} }^\ominus$
Schwefelwasserstoffsäure	H ₂ S	$\text{H} - \overline{\text{S}} - \text{H}$	Hydrogensulfid-Ion	HS^-	$\overline{\text{H} - \text{S}}^\ominus$
			Sulfid-Ion	S^{2-}	$\overline{ \text{S} }^{\ominus\ominus}$

Klassische anorganische Basen / Laugen mit ihren Base-Rest-Ionen

Name (trivial)	Summen-Formel	Struktur-Formel	Name des Base-Restes	Summen-Formel d. B.-R.	Struktur-Formel d. B.-R.
Natriumhydroxid Natronlauge (Ätznatron)	NaOH		Natrium-Ion	Na^+	
Kaliumhydroxid Kalilauge (Ätzkali)	KOH		Kalium-Ion	K^+	
Calciumhydroxid Kalkwasser (Ätzkalk, gelöschter Kalk)	Ca(OH) ₂		Calcium-Ion	Ca^{2+}	
Bariumhydroxid Barytwasser	Ba(OH) ₂		Barium-Ion	Ba^{2+}	
Magnesiumhydroxid	Mg(OH) ₂		Magnesium-Ion	Mg^{2+}	
Aluminiumhydroxid	Al(OH) ₃		Aluminium-Ion	Al^{3+}	

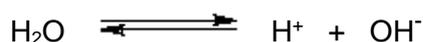


Die oben angegebenen klassischen Säuren und Basen gehören zum Grundwissen der Chemie. Das Kennen der Namen und Symbole dieser Stoffe sowie ev. Säure-Rest-Ionen ist deshalb als obligatorisch anzusehen!!!

6.1.1.2. Säuren und Basen nach C_{ADY} (Solvens-Theorie der Säuren und Basen)



George Hamilton C_{ADY} (1906 – 1993) (und wohl auch (unabhängig von ihm ???) ESLEY) entdeckte 1928, dass auch einige flüssige Stoffe (z.B. ionische Lösungsmittel wie Wasser) eine gewisse Eigen-Dissoziation zeigten, ein solcher Stoff wurde von ihnen als **Solvens** bezeichnet. die Eigen-Dissoziation sollte durch Übertragung von geladenen Teilchen zwischen den Solvens-Molekülen von statten gehen
Dabei wurde ausgehend von der Eigen-Dissoziation des Wassers



der Vorgang analog und allgemein auf nicht-wässrige Lösungssysteme



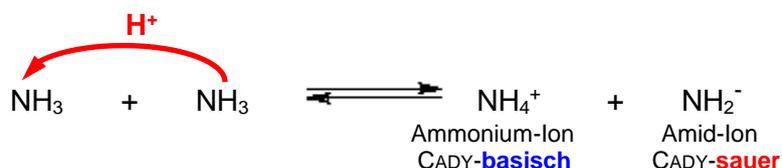
geschlossen.

Nach der Art der wandernden Teilchen unterschied C_{ADY} **kationo-** und **aniono-trope Lösungsmitteln** unterschieden. Bei kationotropen Lösungsmitteln gehen Kationen zwischen den Solvens-Teilchen über, bei den anionotropen eben Anionen.

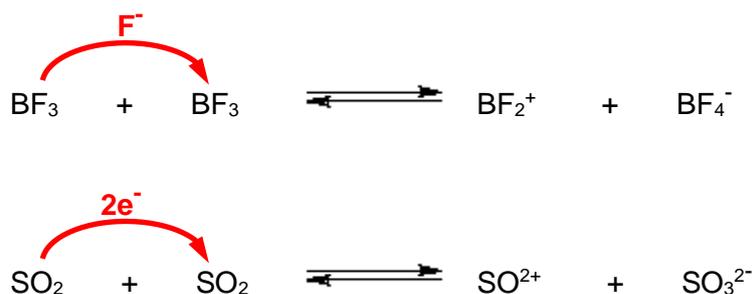
Wasser (KP=100 °C) gehört nach C_{ADY} zu den kationotropen Stoffen, da hier ein Proton übergeht:



Genau so verhält es sich auch im flüssiges Ammoniak (KP=-33 °C):



Zu den anionotropen Stoffen zählen z.B. Bromtrifluorid (KP=135 °C) und flüssiges Schwefeldioxid (KP=-10 °C):



C_{ADY} übertrug also das Säure-Base-Verständnis allgemein auf ionische Lösungsmittel.

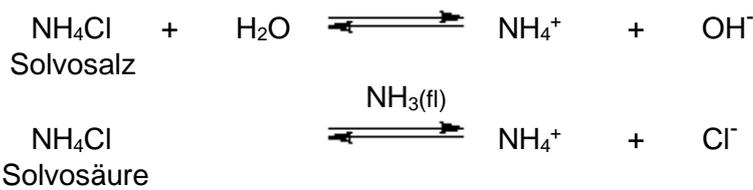
Definition(en): Säure (CADY), Solvosäure

Säuren sind Stoffe, die durch Dissoziation in einem Lösungsmittel oder durch Reaktion mit dem Lösungsmittel die Menge der Lösungsmittel-eigenen Kationen (Lyonium-Ionen) erhöhen.

Definition(en): Base (CADY), Solvobase

Basen sind Stoffe, die durch Dissoziation in einem Lösungsmittel oder durch Reaktion mit dem Lösungsmittel die Menge der Lösungsmittel-eigenen Anionen (Lyat-Ionen) erhöhen.

Bei den Stoffen hängt ihre Zuordnung zu den Solvo-Säuren, –Basen oder –Salzen davon ab, in welches Lösungsmittel sie gerade gegeben werden:

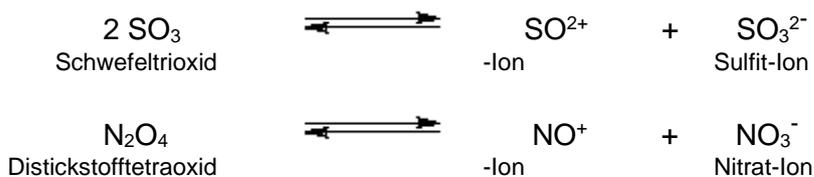


Begründungen!!!???

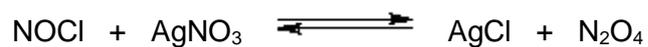
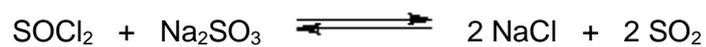
Eine Neutralisation nach dem Verständnis von CADY ist dann:



In der Chemie kennen wir noch weitere Lösungsmittel mit Eigen-Dissoziation:



Dazu gehören beispielhaft dann die folgenden Neutralisationen:



Die Betrachtungen von CADY sind doch schon sehr speziell. Heute werden sie nur noch in der Fach-Chemie benutzt. Dort können sie viele Lösungs-Vorgänge und Reaktionen von Stoffen mit sich selbst gut erklären.

In der Schulchemie spielt diese Theorie eine untergeordnete Rolle.

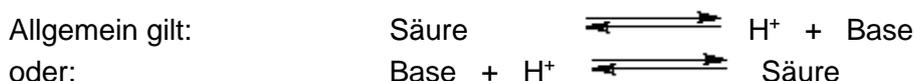
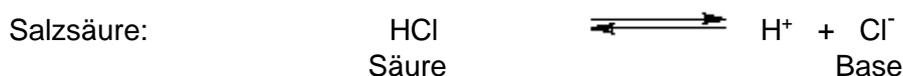
6.1.1.3. Säuren und Basen nach BRÖNSTEDT (Protonen-Theorie der Säuren und Basen)



Wegen der verschiedenen Widersprüche im Säure-Base-Begriff von ARRHENIUS entwickelte der dänische Chemiker Johannes Nicolaus BRÖNSTED (eigentlich BRØNSTED;) die Säure-Base-Theorie weiter (1923). Fast gleichzeitig und unabhängig von BRÖNSTED entwickelte LOWRY eine gleiche Säure-Base-Theorie.

BRÖNSTED konzentrierte sich mehr auf den zu charakterisierenden Stoff, als auf das Lösungsmittel. Auch interessierte ihn die Interaktivität der Protonen mit den Stoffen. Protonen (Wasserstoff-Ionen) sind im Vergleich zu Atomen extrem kleine Teilchen. Sie sind rund 100'000x kleiner als andere Atome oder Ionen.

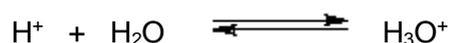
Weiterhin löste BRÖNSTED das Säure-Base-Verhalten vom flüssigen Zustand. Die Charakterisierung eines Stoffes erfolgt nur noch über die Fähigkeit Protonen (Wasserstoff-Ionen) aufzunehmen oder abzugeben.



Alle Säure-Base-Reaktionen (nach BRÖNSTED) wurden von ihm auf Protonen-Übertragungs-Reaktionen zurückgeführt. Der neue Aspekt in der BRÖNSTEDSchen Theorie war, dass er neben Donatoren (Abgeber, Absender, Abspalter) nun auch Akzeptoren (Aufnehmer, Empfänger) einführte.

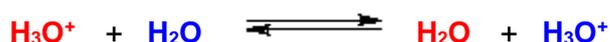
Geben die Stoffe Protonen ab, dann sind sie Säuren, nehmen sie Protonen auf, sind sie eben Basen. Da der Stoff, der als Säure fungiert bei der Protonen-Abspaltung (Protolyse) einen Säure-Rest erzeugt, der gleich wieder das Proton aufnehmen kann – also als Base fungiert – sind immer eine Säure und eine Base direkt miteinander "verbunden". BRÖNSTEDT bezeichnete solche zusammenhängenden Säure-Base-Konstellationen als korrespondierendes Säure-Base-Paar (auch: konjugiertes Säure-Base-Paar).

1924 entdeckten FAJANS und JOST, dass die Protonen nicht losgelöst (manchmal auch als nackt bezeichnet) vorkommen. In Wasser werden sie sofort von partiell negativ geladenem Sauerstoff angezogen und gebunden. Das dabei gebildete komplexe Ion wurde Hydronium-Ion (H_3O^+ , selten auch: Hydroxonium-Ion) genannt.



Nach BRÖNSTEDT ist auch diese Reaktion eine Säure-Base-Reaktion. Da die Protonen-Abgabe immer mit einer Protonen-Aufnahme verbunden ist, werden beide (Teil-)Reaktionen immer gleich miteinander verbunden. Das frei Proton existiert nicht wirklich zwischendurch, sondern nur weil ein anderer Stoff es aufnimmt (quasi besonders geil darauf ist), kann ein anderer Stoff das Proton abgeben. Er hat nicht so eine starke Bindungs-Fähigkeit für das Proton. Das Proton wandert also direkt von dem einen Stoff (Donator) zum anderen – dem Akzeptor.

Das quasi (in Wasser) gelöste Proton (jetzt: H_3O^+) wurde deshalb auch solvatisiertes Proton genannt. An einem bestimmten Wasser-Molekül verbleibt das Proton allerdings nur durchschnittlich 10^{-13} s. Dann wird es vom benachbarten Wasser-Molekül (- genauer, dem partiell negativ geladenem Sauerstoff-Atom -) übernommen.



Die unterschiedlichen Wasser- bzw. Hydronium-Teilchen sind zum Verständnis unterschiedlich farbig gekennzeichnet. Mit unseren heutigen chemischen Gleichungen lässt sich so ein Vorgang nicht notieren, da wir ja eigentlich die Ausgangsstoff- und Reaktions-Produkte-Seite miteinander kürzen müssten.

Heute wissen wir, dass sich noch weitere Wasser-Moleküle mit dem Hydronium-Ion verbinden und immer größere Ionen (Verklumpungen, Cluster) bilden. Sie werden auch als Oxonium-Ionen (H_5O_2^+ , H_7O_3^+ , H_9O_4^+ usw. / nach IUPAC als Oxidanium) bezeichnet. Da aber nicht wirklich ein neuartiger chemischer Effekt dabei auftritt, belässt man es bei den meisten Darstellungen, Theorien und Reaktions-Gleichungen bei den Hydronium-Ionen.

Insgesamt kommen wir dann z.B. zu folgender Gleichung:

Salzsäure:



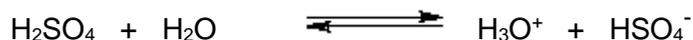
Das teilweise negativ geladene Sauerstoff-Atom des Wasser-Moleküls wechselwirkt mit dem teilweise positiv geladenen Wasserstoff-Atom des Chlorwasserstoff-Moleküls. Das Wasserstoff-Atom bildet zeitweilig eine Brücke zwischen beiden Molekülen und wird dann meistens zum Wasser-Molekül gezogen. Die Bindungs-Elektronen des Chlorwasserstoff verbleiben beim Chlor, so dass insgesamt zwei Ionen entstehen – das negativ geladene Chlorid-Ion und das positiv geladene Hydronium-Ion.

Das Hydronium-Ion und das Chlorid-Ion interagieren auch wieder miteinander und bilden dann die Wasser- und Chlorwasserstoff-Moleküle zurück.

Schwefelsäure:



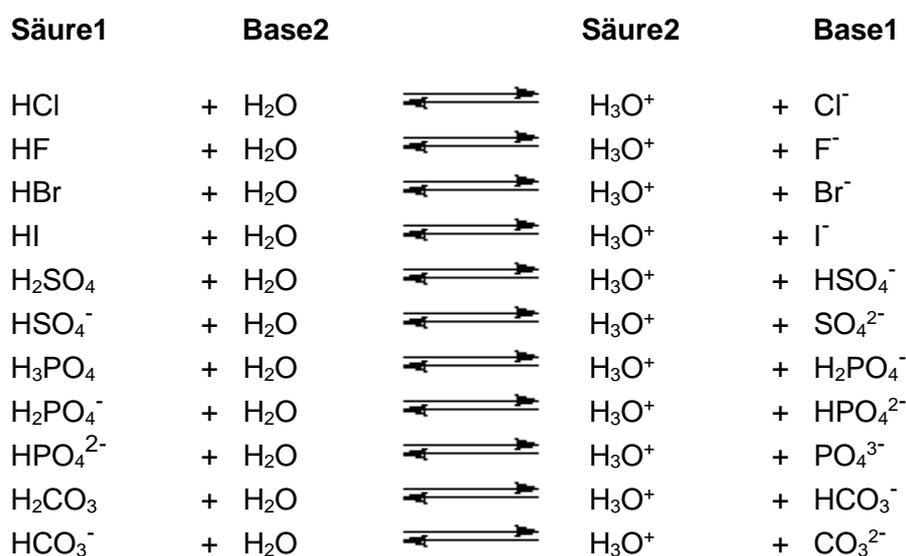
Die Gleichung für die Schwefelsäure erzeugt den Eindruck das Schwefelsäure-Molekül reagiert in einem Zug mit zwei Wasser-Molekülen. Praktisch ist dies aber überhaupt nicht so. Die Schwefelsäure reagiert zuerst einmal nur mit einem Wasser-Molekül.



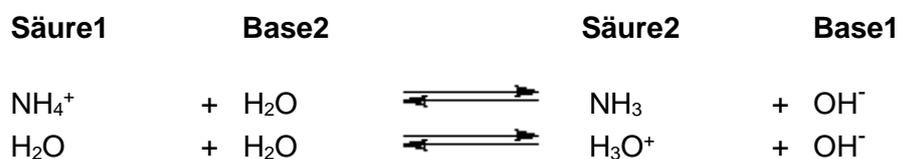
Es findet also erst einmal nur ein Protonen-Übergang statt. Erst wenn ein Großteil der Schwefelsäure einmal deprotonisiert wurde, dann kommt es auch zum zweiten Schritt. Nun wird das zweite Proton übergeben. Protolysen finden immer stufig statt! Dem Ion – hier z.B. dem Hydrogensulfat-Ion (HSO_4^-) – fällt es recht schwer ein weiteres Proton abzugeben.



Diese Differenzierung der einzelnen Protonen-Übergänge spielt eine sehr große Rolle bei der Säuren- bzw. Basen-Stärke (→ [6.1.1.8. die Stärke von Säuren und Basen](#)).



Neben den oben aufgeführten "klassischen" Säuren kommen nach dem Konzept von BRÖNSTED noch viele scheinbar gar nicht saure Stoffe dazu, die als Säuren fungieren. Bei genauen Hinsehen erkennen wir dann auch die Einhaltung der Definition (Säuren = Protonen-Donatoren).



Vor Allem halten uns diese Gleichungen deutlich vor, dass Säuren nicht zwangsläufig an die Anwesenheit von Hydronium-Ionen (bzw. Wasserstoff-Ionen) auf der Reaktionsprodukte-Seite gebunden ist.

Einer der fortschrittlichen Ansätze der Säure-Base-Theorie von BRÖNSTED ist der Übergang von der Klassifikation von Säuren und Basen als Stoffklasse hin zur **Klassifikation über die Funktion in einer Reaktion**. Säuren und Basen waren damit nicht mehr feste Stoffklassen, sondern die Stoffe können Säure oder Base sein. Das hängt davon ab, mit welchen anderen Stoffen (Säuren / Basen) sie reagieren können.

Aufgaben:

- 1. Schreiben Sie die Struktur-Gleichung für die Dissoziation des Chlorwasserstoffs ab und ergänzen Sie die fehlenden Elektronen-Paare (LEWIS-Schreibweise) z.B. mit Bleistift!*
- 2. Stellen Sie für die Reaktion von Schwefelsäure und Wasser die Struktur-Gleichung auf!*

Bei der Betrachtung der Basen entstehen Gleichungen, die anfänglich etwas verwirrend sind:

Natriumhydroxid:



Beim ionischen Natriumhydroxid interagiert vor allem das Hydroxid-Ion aus dem Kristall-Gitter mit dem teilweise positiv geladenen Wasserstoff-Atom aus dem Wasser-Molekül. Das (Kristall-)Hydroxid-Ion entreißt dem Wasser-Molekül ein Wasserstoff-Ion und bildet damit ein (neues) Wasser-Molekül. Vom ursprünglichen Wasser-Molekül bleibt ein (neugebildetes) Hydroxid-Ion übrig.

Wenn man sich aber das Reaktions-Verhalten genauer ansieht, dann ist das Wasser welches eingesetzt wird, nicht mit dem identisch, was gebildet wird.

Der Ausgangsstoff Wasser reagiert mit den Hydroxid-Ionen aus der dissoziierenden Base und gibt an dieses ein Proton (Wasserstoff-Ion) ab. Das eingesetzte Wasser wird dabei zum Hydroxid-Ion, welches unsere Lösung basisch macht.



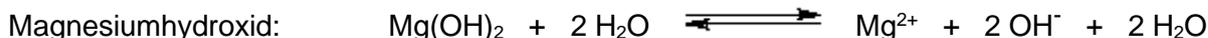
Nun bringt diese Schreibung aber keinen Vorteil, so dass man im Allgemeinen auf das scheinbar zusätzliche Wasser verzichtet und bei der klassischen Schreibweise (nach dem ARRHENIUS-Konzept) bleibt.

Schaut man aber genauer hin, dann wird offensichtlich, dass nach BRÖNSTEDT nicht das Metall-Hydroxid die Base ist, sondern nur das enthaltene Hydroxid-Ion. Nur dieses hat die Fähigkeit ein Proton aufzunehmen.



Das Natrium-Ion ist also nur schmückendes Beiwerk. Ohne das Metall-Ion wird die Gleichung aber noch verwirrender. Was reagiert denn nun? Schließlich ließe sich hier auch alles kürzen. Nur mit dem Hintergrundwissen, dass es sich um verschiedene Moleküle handelt, erhalten die Gleichungen einen chemischen Sinn.

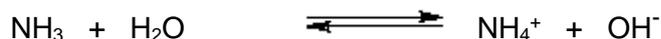
Für die mehrwertigen Basen der Metalle der II. oder III.-Hauptgruppe des PSE ändert sich praktisch nichts an der Verfahrensweise.



Aber wir hatten ja noch das "Ammoniak"-Problem. Kann uns BRÖNSTEDT hier eine Lösung anbieten?

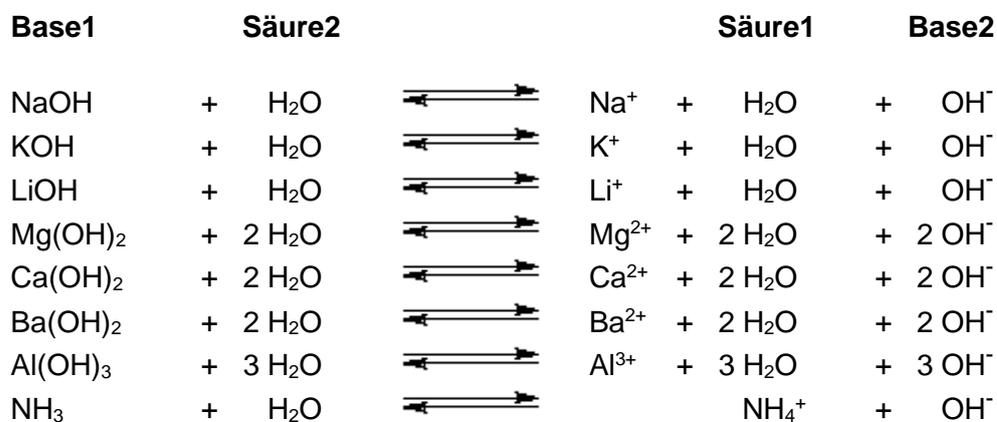
Beim Lösen von Ammoniak in Wasser finden wir nun auch endlichen einen Stoff, der uns die beobachteten Hydroxid-Ionen liefern kann – nämlich das Lösungsmittel Wasser:

Ammoniak:



Das partiell geladene Wasserstoff-Atom des Wassers wird besonders vom freien Elektronen-Pärchen des Stickstoff-Atoms aus dem Ammoniak-Molekül angezogen. Durch die Übernahme des Wasserstoff-Ions auf das Ammoniak-Molekül entsteht das Ammonium-Ion und aus dem Wasser-Molekül wird ein Hydroxid-Ion. Die Ionen können für sich wieder miteinander reagieren und die Ausgangs-Teilchen zurückbilden.

Somit ist die BRÖNSTED-Theorie der Säuren und Basen wirklich ein deutlicher Fortschritt. Definieren wir nun die Säuren und Basen nach BRÖNSTED (1923). **Säuren sind** demnach Stoffe, die in wässrigen Lösungen ein oder mehrere Proton(en) (Wasserstoff-Ion(en)) abgeben (Protonen-Spender, **Protonen-Donatoren** (lat.: donore; donare ... abgegeben)). **Basen sind** Stoffe, die in wässriger Lösung ein oder mehrere Proton(en) (Wasserstoff-Ion(en)) aufnehmen (Protonen-Empfänger, **Protonen-Akzeptoren** (lat.: accettare; accipere ... aufnehmen)). Die Kombination eines Donators mit einem Akzeptor werden wir noch öfter wiederfinden. Man spricht auch vom Donator-Akzeptor-Prinzip oder –Konzept.



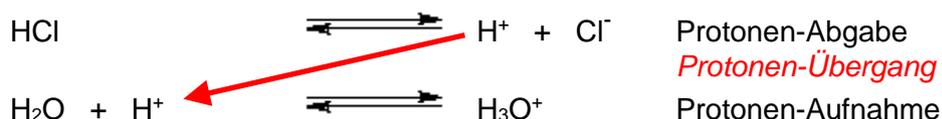
Dem aufmerksamen Leser wird nun gleich ein Widerspruch zu den Säure-Gleichungen auffallen. Dort hatten wir ausdrücklich Wert darauf gelegt, dass jeder Protonen-Übergang einzeln abläuft. Und nun hier? Laufen die Vorgänge hier anders? Ja, denn wenn sich das feste (kristalline) Hydroxid auflöst, liegen gleichzeitig und gleichberechtigt alle Ionen vor. Einige stufige Abgabe erfolgt nicht. Somit können und müssen die Gleichungen – wie oben – geschrieben werden. Trotzdem läuft natürlich für jedes Wasser- bzw. Hydroxid-Teilchen die Protolyse einzeln ab, d.h. es kommt immer nur zur Abgabe bzw. Aufnahme eines Protons. Stoffe, die als Säure und Base reagieren können, nennt man Ampholyte. Wir sagen, sie reagieren amphoter.

Die Aussage "Ampholyte reagieren neutral" ist **falsch** (!!!), da die einzelnen Reaktionen bzw. Gleichgewicht in ganz unterschiedlicher Form einstellen. Dazu mehr bei der Betrachtung der Stärke von Säuren und Basen ([→ 6.1.1.8. die Stärke von Säuren und Basen](#)).

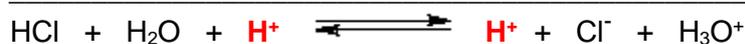
Johannes Nicolaus BRÖNSTED lebte von 1879 bis 1947. Der britische Forscher Thomas LOWRY (1874 – 1936) definierte zeitgleich und unabhängig die Säuren und Basen wie BRÖNSTED. Sein Wirken ist aber ein wenig in den Hintergrund der Geschichte gerutscht. In wissenschaftlichen Büchern findet man in Anerkennung der Leistungen von LOWRY die Benennung als BRÖNSTED – LOWRY – Theorie bzw. BRÖNSTED – LOWRY – Konzept. In der Allgemeinbildung hat sich aber die Benennung nur über BRÖNSTED durchgesetzt. Diese werden wir hier auch weitgehend benutzen.

Da bei den Reaktionen ein oder mehrere Proton(en) von einem Stoff zum nächsten übertragen werden, sprechen wir von einer Reaktion mit Protonen-Übergang oder auch einer **protolytischen Reaktion**. Man findet auch die Bezeichnungen Protonen-Austausch und Prototropie dafür. Die Protonen können für sich nicht frei existieren. Deshalb ist eine Protonen-Abgabe immer mit einer Protonen-Aufnahme verbunden. Eigentlich müsste man sogar sagen, eine Protonen-Aufnahme ist immer mit einer –Abgabe verbunden. Der aufnehmende Stoff besitzt quasi Saug-Eigenschaften für Protonen. Wenn diese nicht da wären, würde der andere Stoff die Protonen nicht von sich aus abgeben (können).

Das können wir mit den Teil-Reaktionen auch gut darstellen:



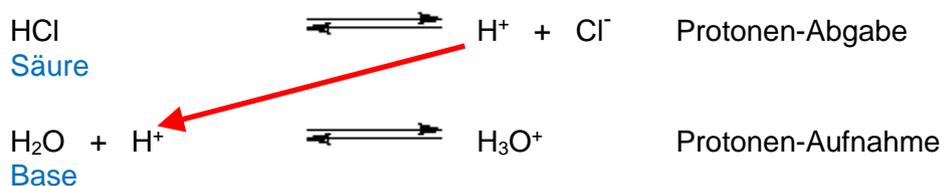
Aus logischen Gründen schreiben wir eigentlich immer zuerst die abgebende Teil-Reaktion, damit wir eben etwas zum Übertragen erhalten, und dann als Zweites die aufnehmende. Fasst man beide Teil-Reaktionen zusammen:



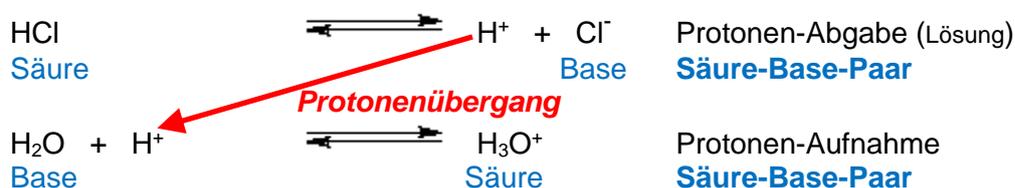
dann kann man die auf beiden Seiten vorkommenden Wasserstoff-Ionen herauskürzen:



Im Ergebnis erhalten wir die schon bekannte BRÖNSTEDSche Gleichung der Salzsäure. Wir wollen uns die Teil-Reaktionen noch einmal genauer ansehen und die Stoffe in Stoffklassen nach BRÖNSTED einteilen. Salzsäure ist als Protonen-Donator eine Säure und Wasser der Akzeptor, also die Base.

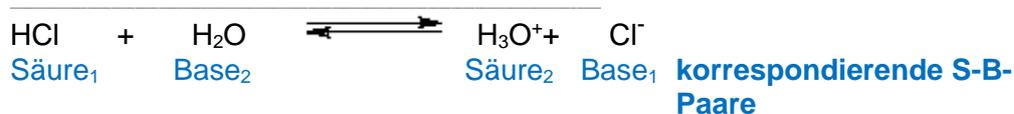


Da die Reaktionen aber im Gleichgewicht, also hin und zurück ablaufen können, müssen wir auch die Chlorid- und die Hydronium-Ionen zuordnen. Da das Chlorid-Ion ein Proton aufnehmen kann, ist es eine Base. Läuft die Protonen-Aufnahme rückwärts, dann ist das Hydronium-Ion ein Protonen-Donator, also eine Säure. In einer chemischen Reaktion treten Säure und Base immer als Paar auf (S-B-Paar, SBP).



Eine Säure und die abgeleitete Base bilden ein zusammengehörendes Paar – das korrespondierende Säure-Base-Paar (korrosp. S-B-Paar, kSBP).

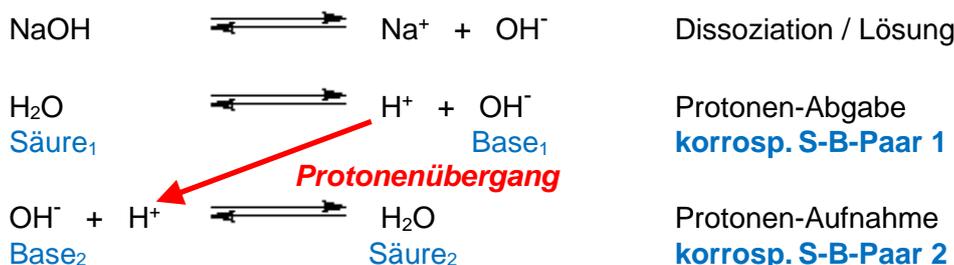
In BRÖNSTED-Gleichungen haben wir also zwei Säuren und zwei Basen, die insgesamt auch zwei Paare bilden. Zusammengehörende Säure-Base-Paare erhalten die gleichen Indizes:



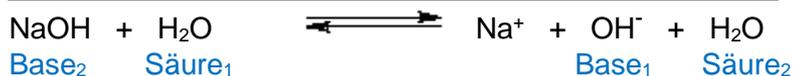
Gesprochen werden die Säure-Base-Paare dann z.B. Säure 2 und Base 1 (Reaktions-Produkte). Betrachten wir nun – der Einfachheit halber – die Säure- und Basen-Paare für eine Base in Kurzform nur mit kurzen Überschriften:



Teilreaktionen:



Zusammenfassung:



Die Reaktionen bei den Basen sehen immer etwas undurchsichtig und kompliziert aus. Man muss sich dabei aber vergegenwärtigen, dass immer zwei "Arten" von Wasser-Moleküle auftreten. Einmal tritt Wasser als Ausgangsstoff auf und wird in Protonen (Wasserstoff-Ionen) und Hydroxid-Ionen zerlegt. Daneben entsteht "neues" Wasser als Reaktions-Produkt aus Protonen und dem herausgelösten Hydroxid-Ionen.

Definition(en): Säure (BRÖNSTED / LOWRY)

Säuren sind Stoffe, die in wässrigen Lösungen Protonen (Wasserstoff-Ionen) abspalten.

Definition(en): Base (BRÖNSTED / LOWRY)

Basen sind Stoffe, die in wässrigen Lösungen Protonen (Wasserstoff-Ionen) aufnehmen.

Definition(en): korrespondierendes Säure-Base-Paar

Ein korrespondierendes (auch: konjugiertes) Säure-Base-Paar sind eine Säure und eine Base, die durch Protolyse ineinander übergehen können.

Die Säure wird durch die Abgabe eines Proton (Wasserstoff-Ions) zu einer Base. Die Base wird durch die Aufnahme des Protons zur dazugehörigen Säure.

Ein korrespondierendes Säure-Base-Paar sind zwei Stoffe, die sich durch ein Proton / Wasserstoff-Ion unterscheiden.

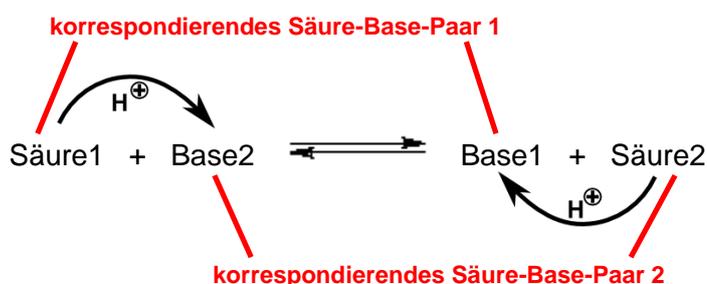
Definition(en): Ampholyt (BRÖNSTED / LOWRY)

Ampholyte sind Stoffe, die in wässrigen Lösungen sowohl Protonen (Wasserstoff-Ionen) aufnehmen als auch abgeben können.

Ampholyte sind Stoffe, die sowohl als Säuren als auch als Basen reagieren können.

Praktisch einschrittiges Lösen eines mehrwertigen Hydroxides ist trotzdem mit einer differenzierten Protonisierung der gerade aufgelösten Hydroxid-Ionen verbunden.

Im Allgemeinen ergibt sich nun folgendes Schema:



nach BRÖNSTED werden unterschieden:

- Neutral-Säuren (z.B.: HNO₃,)
- Kationen-Säuren (z.B.: NH₄⁺
- Anionen-Säuren (z.B.: HCO₃⁻, HSO₃⁻,)

sowie die analogen:

- Neutral-Basen (z.B.: NH₃)
- Kationen-Basen (z.B.: [Al(OH)(H₂O)₅]²⁺,)
- Anionen-Basen (z.B.: HCO₃⁻, HSO₃⁻,)

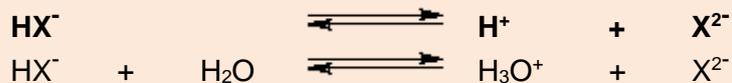
Man findet aber auch eine Klassifizierung der Protolyte – also der Stoffe, die als Säuren, Basen oder Ampholyte fungieren können – nach ihrer protolytischen Funktion und ihrer Teilchen-Ladung.

Ionen-Art Funktion ...	Kation (kationische Protolyte)	- (kein) (neutrale Protolyte)	Anion (anionische Protolyte)
als Säure	H ₃ O ⁺ ; NH ₄ ⁺ ; R-NH ₃ ⁺ ; [Al(H ₂ O) ₆] ³⁺ ; ...	H ₂ O; HClO ₄ ; HCl; H ₂ SO ₄ ; HNO ₃ ; H ₃ PO ₄ ; H ₂ S; CH ₃ COOH; ...	H ₂ PO ₄ ⁻ ; HSO ₄ ⁻ ; ...
als Ampholyt	[Al(OH)(H ₂ O) ₅] ²⁺ ; N ₂ H ₅ ⁺ ; ...	H ₂ O; Eisessig; NH ₃ ; ...	HCO ₃ ⁻ ; H ₂ PO ₄ ⁻ ; HPO ₄ ²⁻ ; ...
als Base	[Fe(OH)(H ₂ O) ₅] ²⁺ ; ...	H ₂ O; NH ₃ ; R-NH ₂ ; ...	OH ⁻ ; H ⁻ ; O ²⁻ ; CO ₃ ²⁻ ; PO ₄ ³⁻ ; CH ₃ COO ⁻ ; ...

den Basen ist ein freies Elektronen-Paar gemeinsam, dass für eine kovalente Bindung mit einem Wasserstoff-Ion bereit steht

typische konjugierte / korrespondierende Säure-Base-Paare

Anionen-Säure



z.B.:



Neutralsäure



z.B.:



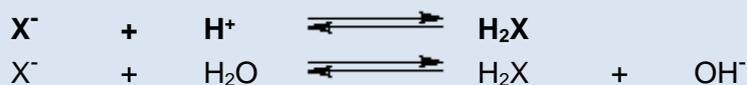
Kationen-Säure



z.B.:



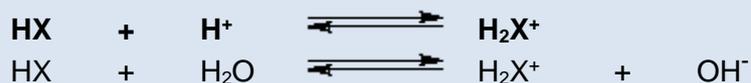
Anionen-Base



z.B.:



Neutralbase



z.B.:



Kationen-Base



z.B.:



Definition(en): Reaktionen mit Protonen-Übergang / Protolysen

Protolysen sind chemische Reaktionen, bei denen ein Proton von einem Stoff abgelöst und auf einen anderen übertragen wird.

Zu beachten ist bei der Definition des Begriffs **Protolyse**, dass nicht nur die Ablösung des Protons – so wie es der Name vielleicht zuerst suggeriert – gemeint ist, sondern die **gesamte Reaktion mit Ablösung und Aufnahme**, oder besser dessen Übertragung.

Protonen-Übergänge nach BRÖNSTED sind nicht auf wässrige Lösungen beschränkt. Auch in der Gas-Phase oder in anderen Lösungsmitteln (z.B. Ethanol) sind Protolysen möglich.

in Ethanol als Lösungsmittel:



in der Gas-Phase:

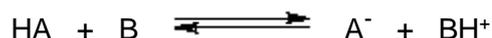


Die BRÖNSTED-Theorie über Säuren und Basen ist eine der derzeit verbreiteten und verständlichen. Sie ist auch für den weniger theoretischen Chemiker nutzbar und entspricht vielen Alltagserfahrungen. Aber natürlich bleiben im Wissenschaft-Leben alle Theorien nie lange undiskutiert und von Fortschritten verschont (→ Säure-Base-Konzepte von LEWIS und USANOVIČ).

Für viele quantitative Betrachtungen interessiert die Anzahl der dissoziierten Teilchen bzw. deren Verhältnis zu den ursprünglich eingesetzten Teilchen.

Protolyse-Grad

Das Verhältnis zwischen dissoziierten / protolysierten Teilchen in Bezug auf die Anzahl der Ausgangsteilchen wird Protolyse-Grad (selten Dissoziations-Grad) α genannt.



$$\alpha = \frac{c[\text{A}^-]}{c[\text{AH}]}$$

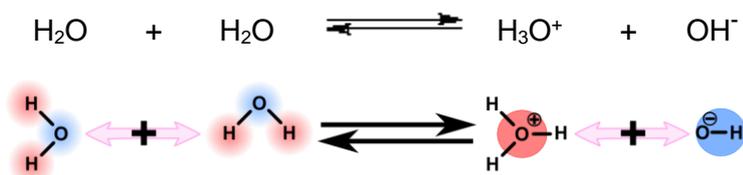
Nehmen wir im ersten Fall an, dass alle Teilchen dissoziieren, dann ergibt sich ein Protolyse-Grad von 1. Ist kein Teilchen dissoziiert, dann berechnen wir α mit 0. Damit ist auch die mögliche Spannweite für den Protolyse-Grad definiert.

6.1.1.4. Autoprotolyse des Wassers

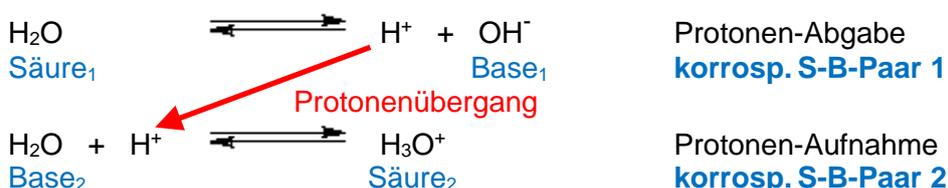


Dem aufmerksamen Leser ist nun sicher auch schon aufgefallen, dass Wasser mal als Säure und mal als Base diene. Wenn das so gehen soll, dann müsste Wasser auch mit sich selbst reagieren können. Denn woher soll das eine Wasser-Molekül "wissen", was an der gegenüberliegenden Seite des anderen Wasser (Reaktionspartner) für ein Rest angebunden ist?

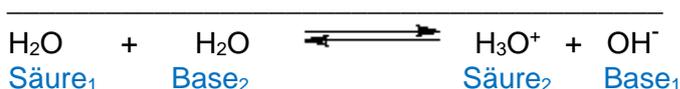
Probieren wir also mal die Reaktion von Wasser mit sich selbst:



Teilreaktionen:



Zusammenfassung:

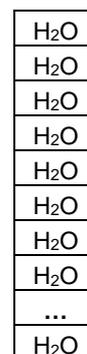


Die Reaktion von Wasser mit sich selbst nennen wir Autoprotolyse. Da Wasser sowohl als Base als auch als Säure reagieren kann, ist ein sogenanntes Ampholyt (amphis .. griech.: auf beiden Seiten; lysis .. griech.: Auflösung).

Mit radioaktivem Wasser, welches Deuterium (²H) und O-18-Atome (¹⁸O) enthält, kann man eine andere Wasser-Probe untersuchen. Dabei kann man nachweisen, dass es wirklich zu ständigen Protonen-Übergängen zwischen den Wasser-Molekülen kommt. Nach kurzer Zeit findet man nämlich Deuterium an normalen Sauerstoff-Atomen und an den O-18-Atomen die einfachen Wasserstoff-Atome.

Das die Hydroxid- und die Hydronium-Ionen wirklich im Wasser vorkommen, kann man durch eine Prüfung der elektrischen Leitfähigkeit testen. Wären die Wasser-Moleküle nur als nach außen neutrale Teilchen vorhanden, dann müsste die Leitfähigkeit gleich null sein. Praktisch messen wir aber eine Leitfähigkeit von 5 µS/m (S .. SIEMENS; andere Einheiten: 1/(Ω m) = Ω⁻¹ m⁻¹ = A/(V m) = A V⁻¹ m⁻¹) auch in sehr reinem Wasser (demineralisiert bzw. destilliert). Dies ist ein recht gutes Ergebnis für ionische Lösungen (Elektrolyte). Im Vergleich zu metallischen Leitern (Leiter 1. Klasse) sind ionische Lösungen immer schlechter leitend (Leiter 2. Klasse). Dies liegt vorrangig an den großen geladenen Teilchen (gelöste Ionen), die nun im elektrischen Feld wandern müssen. Im Metall können sich die winzigen Elektronen im fast leeren Raum zwischen den Atom-Kernen natürlich wesentlich besser bewegen.

Im reinen Wasser kommt es bei rund 600.000.000 Molekülen ein einziges Mal zur Autoprotolyse. Die exakte Anzahl wird mit 555.600.000 Molekülen angegeben. Das chemische Gleichgewicht ist also eindeutig in Richtung Ausgangs-Stoffe verlagert:



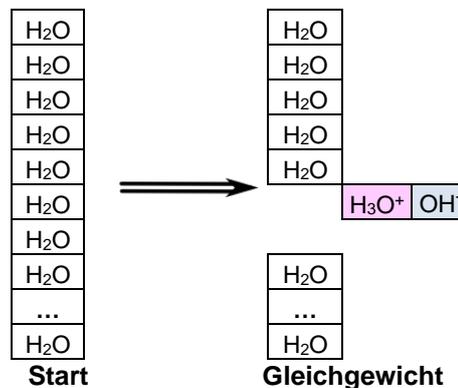
Mit Hilfe von Stapel-Modellen wollen wir hier die quantitative Dimension etwas näher bringen. Die einzelnen Stoffe werden dabei immer als Stapel von Molekülen betrachtet. Natürlich geht das nur ansatzweise bei den riesigen Teilchen-Zahlen in der Natur. Für ein Mol Wasser-Moleküle müssten wir schließlich $6 \cdot 10^{23}$ Teilchen übereinander stapeln.

Von den vielen Wasser-Molekülen sind es eben nur wenige, die eine Protolyse durchmachen.

Der Pfeil mit der Doppel-Linie ist nicht als Reaktions- oder Gleichgewichts-Pfeil zu verstehen. Er soll den Übergang vom Ausgangs-Zustand (linker Stapel) in den Gleichgewichts-Zustand (rechts) kennzeichnen.

Das Gleichgewicht selbst sind dann die Stapel und die Verteilung der Teilchen auf der rechten Seite. Hier sind das zwei umgewandelte Wasser-Moleküle (die nun im Stapel fehlen) und die neuen Stapel mit den neu gebildeten Hydronium- und Hydroxid-Ionen.

Sie haben für sich einen sauren bzw. basischen Charakter, der sich hier aber ausgleicht.



Die Zahlen-Verhältnisse sind in den Stapel-Modellen immer nur stark vereinfacht wiedergegeben.

Aufgaben:

1. Berechnen Sie exakt, wieviele Umsätze es bei einem Mol Wasser zu einem Zeitpunkt geben müsste!

für die gehobene Anspruchsebene:

2. Wieviele Wasser-Moleküle liegen in einem Liter Wasser dissoziiert vor?

Bringt man nun das Massen-Wirkungs-Gesetz (MWG) ins Spiel, dann ergibt sich zuerst:

$$K_c = \frac{c[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot c[\text{OH}^-]}{c[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

Wasser haben wir in wässrigen Lösungen – und nur diese betrachten wir bei den Säure-Base-Reaktionen – steht praktisch unbegrenzt zu Verfügung. Eine echte Abhängigkeit der Reaktion von der Konzentration des Wasser's ist nicht anzunehmen. Ohne Wasser könnten wir die Reaktionen gar nicht ablaufen lassen und somit auch nicht K_c wirklich unabhängig bestimmen. Deshalb ist in jedem K_c das Wasser schon enthalten. Das führt zu einer neuen Gleichgewichts-Konstanten für die Auto-Protolyse des Wasser's:

$$K_W = K_c \cdot c[\text{H}_2\text{O}]^2 \dots \frac{c[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot c[\text{OH}^-]}{c[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

und übrig bleibt:

$$K_W = c[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot c[\text{OH}^-]$$

Die Gleichgewichts-Konstante K_W wurde mit $10^{-14} \text{ mol}^2 / \text{l}^2$ ermittelt.
Auch hier führen wir den leicht zu handhabbaren Wasser-Exponenten pK_W (auch Ionen-Exponent des Wasser's) ein, der über die klassische Umrechnung über den negativen dekadischen Logarithmus zu ermitteln ist:

$$pK_W = -\lg K_W = 14$$

Schließt man aus der Wasser-Protolyse-Konstanten zurück auf die Konzentration der Hydronium- und Hydroxid-Ionen, da erhalten wir:

$$c[H_3O^+] = c[OH^-]$$

$$K_W = c[H_3O^+]^2$$

$$c[H_3O^+] = \sqrt{K_W} = \sqrt{14} = 0,000'000'1 \frac{\text{mol}}{\text{l}} = 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

die Konzentration der dissoziierten Teilchen.
In einem Mol Wasser sind es also nur ein 10-Millionstel Mol Hydronium- und natürlich auch Hydroxid-Ionen vorhanden.

Die wenigen Moleküle, die zerfallen, machen sich erst in der 7. Nachkomma-Stelle bemerkbar.

Das Gleichgewicht ist Temperatur-Abhängig.
Die Rück-Reaktion ist exotherm, was z.B. für eine Verfolgung der Neutralisation genutzt werden kann.

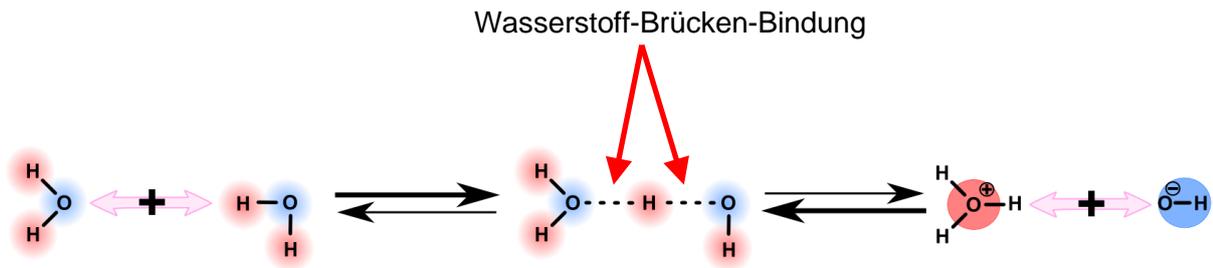
Je größer also die Temperatur, umso stärker wird die endotherme Hin-Reaktion bevorteilt.
In der nebenstehenden Tabelle wird dies besonders bei den höheren Temperaturen (50 und 100 °C) deutlich.

Temperatur θ [°C]	K_W [mol ² * l ²]	pK_W []	pH []
10	0,36 * 10 ⁻¹⁴	14,45	7,23
15			
18	0,74 * 10 ⁻¹⁴	14,13	7,07
20	0,86 * 10 ⁻¹⁴	14,07	7,04
22	1,00 * 10 ⁻¹⁴	14,00	7,00
25			
30	1,89 * 10 ⁻¹⁴	13,73	6,87
40			
50	5,60 * 10 ⁻¹⁴	13,25	6,63
100	74,00 * 10 ⁻¹⁴	12,13	6,07

böse Frage zwischendurch: (nur für pH-Kundige)

Wenn für die Menge der Hydronium-Ionen der pH-Wert steht, dann steht pOH für die Menge der Hydroxid-Ionen. Wie groß ist der pOH-Wert bei 100 °C? Begründen Sie Ihre Wert-Auswahl und / oder -Berechnung!

Die Autoprotolyse scheint eine relativ seltene Reaktion zu sein. Sie kann kaum als Ursache für die vielen besonderen Eigenschaften des Wassers dienen. Einige dieser Eigenschaften sind so besonders, dass man sie als Anomalien erfasst. Hier seien nur die ungewöhnlichen Schmelz- und Siedepunkte des Wassers oder auch die Dichte-Anomalie bei -4 °C genannt. Sie haben im Wesentlichen einen anderen Grund. Wasser bildet bei der "Reaktion" mit sich selbst sogenannte Wasserstoff-Brücken aus. Dabei teilen sich zwei Wasser-Moleküle zeitweilig ein Wasserstoff-Atom. Dieses schwebt gewissermaßen zwischen den Sauerstoff-Atomen. Diese Brücken werden sehr häufig ausgebildet. Manchmal wird das Wasserstoff-Atom dann stärker vom fremden Sauerstoff-Atom angezogen und es bilden sich die Hydronium- und Hydroxid-Ionen (→ Autoprotolyse). Das Brücken-Wasserstoff-Atom kann aber auch wieder zu seinem ursprünglichen Sauerstoff-Atom zurückwandern und es bilden sich die beiden Wasser-Moleküle zurück. Im nächsten Augenblick interagiert dieses oder das andere Wasserstoff-Atom mit einem anderen Wasser-Molekül. So bildet sich ein höchst dynamisches Netzwerk sich ständig neu verbindender Wasser-Moleküle.

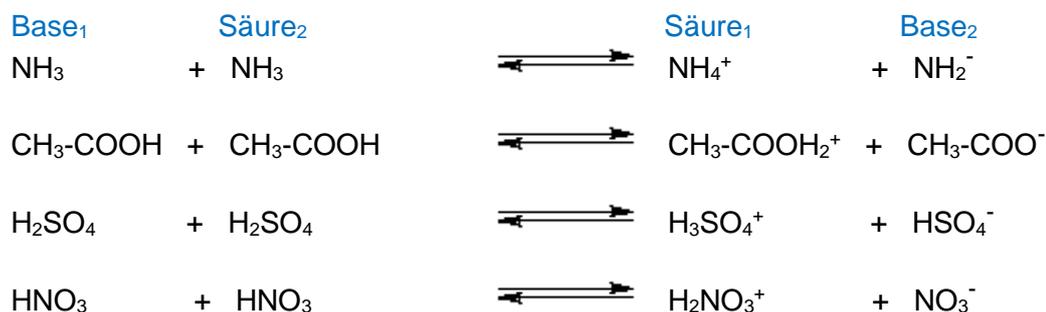


Aufgaben:

1. *Skizzieren Sie obige Gleichung in vollständiger LEWIS-Schreibweise! für die gehobene Anspruchsebene:*
2. *Finden Sie weitere Anomalien des Wassers! Erläutern Sie diese jeweils kurz!*

Auto-Protolyse anderer Stoffe

Auch andere Lösungsmittel neigen zur Auto-Protolyse:



Hier eine weitere Tabelle zur Abhängigkeit des K_W - und des pH-Wertes von Wasser von der Temperatur.

Da die Bestimmung der Werte messtechnisch sehr anspruchsvoll ist, können solche Abweichungen zu anderen Tabellen (siehe weiter vorne) auftreten. Je nach gebrauchten Werten, sollte man sich für eine der Tabellen entscheiden, da die Werte für sich unter vergleichbaren Bedingungen ermittelt wurden.

Temperatur ϑ [°C]	K_W [mol ² * l ²]	pK _W []	pH []
0	1,40 * 10 ⁻¹⁵	14,94	7,47
5	1,85 * 10 ⁻¹⁵	14,73	7,37
10	2,92 * 10 ⁻¹⁵	14,54	7,27
15	4,51 * 10 ⁻¹⁵	14,35	7,17
20	6,81 * 10 ⁻¹⁵	14,17	7,08
25	1,01 * 10 ⁻¹⁴	14,00	7,00
30	1,47 * 10 ⁻¹⁴	13,83	6,92
40	2,92 * 10 ⁻¹⁴	13,54	6,77
50	5,47 * 10 ⁻¹⁴	13,26	6,63
60	9,61 * 10 ⁻¹⁴	13,02	6,51

Q: http://www.wissenschaft-technik-ethik.de/wasser_ph.html#999

6.1.1.5. Neutralisation

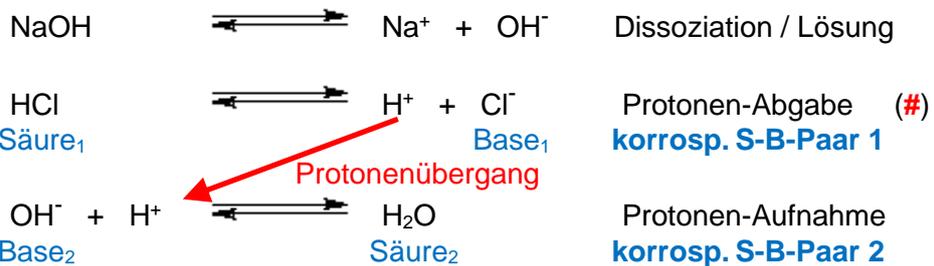


Definition(en): Neutralisation (ARRHENIUS)

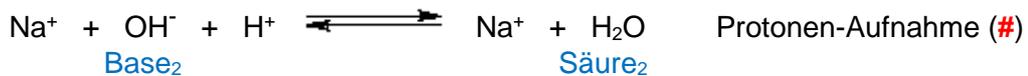
Eine Neutralisation ist die chemische Reaktion, bei der sich Wasserstoff-Ionen (einer Säure) mit den Hydroxid-Ionen (einer Base) stöchiometrisch vereinen. Dabei wird sowohl die saure als auch die basische Wirkung aufgehoben / neutralisiert.



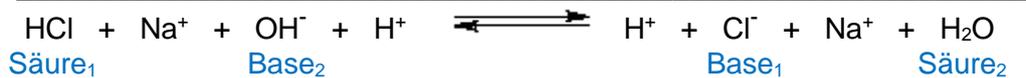
Teilreaktionen:



bzw. mit dem Base-Rest:



Zusammenfassung: (der Teilreaktionen mit #)



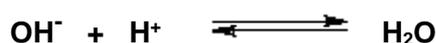
nach dem Kürzen und Zusammenfassen der Ionen zu Stoffen:



und als allg. Schema:



Der Kern dieser Reaktion (einer phänomenologischen Säure und Base (nach ARRHENIUS)) ist die Addition von Hydroxid- und Wasserstoff-Ion:



Die Teilchen, die unsere Ausgangsstoffe phänomenologisch zu Säure und Base machten löschen sich gegenseitig aus. Aus einem saurem und einem basischen Teilchen wird ein neutrales. Wir sprechen hier deshalb von einer Neutralisation.

Stellen wir uns die Protonen an Wasser gebunden vor, dann kommen wir zu unserer Auto-Protolyse-Gleichung des Wassers zurück – nur in der umgedrehten Schreibweise:

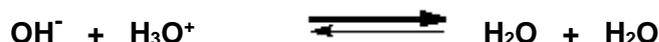


Definition(en): Neutralisation (BRÖNSTED)

Neutralisationen sind chemische Reaktionen (Säure-Base-Reaktionen), bei denen Hydronium-Ionen Protonen an Hydroxid-Ionen abgeben.

Dabei entsteht neutrales Wasser.

Das Gleichgewicht ist praktisch sehr stark zum Wasser hin verschoben. Die ungefähren Zahlen-Verhältnisse für die einzelnen Teilchen haben wir ja schon gekennzeichnet.



quantitative Betrachtung der Neutralisation

Nun kann man chemische Gleichungen als exakte quantitative Systeme betrachten. Dabei sind zwei unterschiedliche Interpretationen / Les-Arten einer chemischen Gleichung zulässig. Wenn wir bei der obigen Ausgangsgleichung bleiben, dann sind dies:

Ein Teilchen Chlorwasserstoff reagiert mit einer Baueinheit Natriumhydroxid zu einer Baueinheit Natriumchlorid und einem Molekül Wasser.

bzw. (in der Stoffmengen-Betrachtung):

Ein Mol Chlorwasserstoff reagiert mit einem Mol Natriumhydroxid zu einem Mol Natriumchlorid und einem Mol Wasser.

In beiden Fällen sind die Stoffmengen-Angaben – egal ob als Teilchen-Anzahl oder als Stoffmenge – immer äquivalent zueinander. Das setzt sich über die Teil-Reaktionen bis zu den Gesamt-Gleichungen fort, die jeweils ausgewählte Details einer Reaktion darstellen.

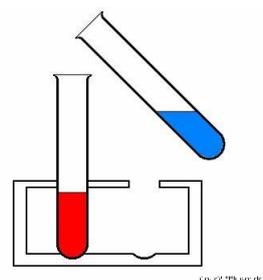
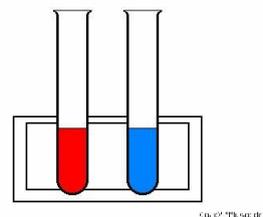
Damit z.B. die Säure vollständig neutralisiert wird, müssen alle Hydronium-Ionen mit einem Hydroxid-Ion reagieren können. Nur dann haben wir am Ende eine neutrale Situation.

Die Äquivalenz der verschiedenen Stoffmengen kann man nun z.B. auch zur Berechnung von unbekanntem Größen benutzen.

Es gilt:

$$n [\text{H}_3\text{O}^+] = n [\text{OH}^-]$$

Liegen z.B. in einer Probe 1.000.000 Hydronium-Ionen vor, dann benötigt man genau 1.000.000 Hydroxid-Ionen zur Neutralisation. Dabei ist es egal, wie konzentriert die Einzel-Lösungen sind. Ob sich die 1 Mill. Hydronium-Ionen in einem oder z.B. zwei Liter verteilen, ist praktisch egal. Es wird nur etwas länger dauern, bis die 1 Mill. Hydroxid-Ionen endlich ihren Partner für eine Neutralisati-

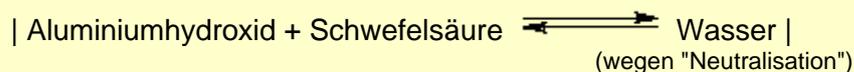


on finden werden.

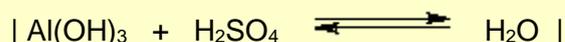
Methode: Aufstellen von Neutralisations-Gleichungen

z.B. Neutralisation von Aluminiumhydroxid mit Schwefelsäure

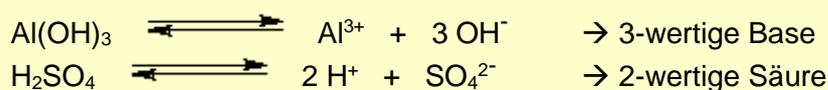
Notieren der Wort-Gleichung (aus der Aufgabe heraus)



Heraussuchen der Formeln für die Verbindungen (→ Tabellen, ev. selbst Aufstellen)



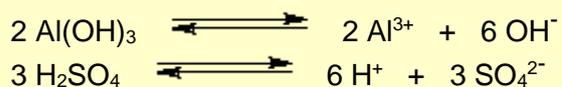
Aufstellen der einfachen Dissoziation-Gleichungen (um die Wertigkeit der Säure bzw. Base zu ermitteln)



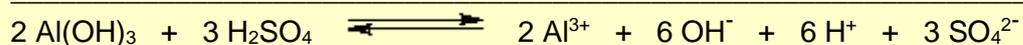
Ermitteln der Faktoren für die Stoffe über das Kleinste gemeinsame Vielfache (KGV)

$$\begin{array}{rcl} 3 & * & 2 = 6 \text{ (KGV)} \\ 2 * 3 & = & 3 * 2 = 6 \end{array}$$

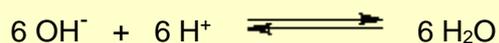
Benutzen der Faktoren für die Dissoziations-Gleichungen



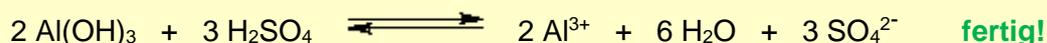
Zusammenfassen der beiden Dissoziations-Gleichungen



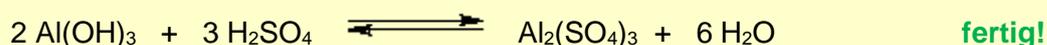
"Durchführen" der Neutralisation (Zusammenfassen von Wasserstoff- und Hydroxid-Ionen)



Ersetzen der neutralisierten Ionen durch das Wasser



ev. Aufstellen der Stoff-Gleichung:

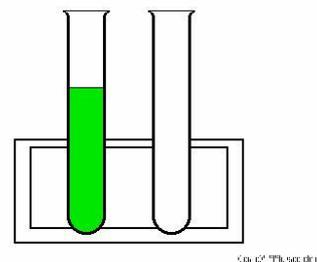


Der Zusatz eines Indikators vereinfacht die Beobachtung und das Finden des sogenannten Äquivalenz-Punktes. An diesem Punkt ist die Neutralisation vollständig.

Für genaue quantitative Untersuchungen benötigt man von einer Lösung (Säure oder Base) genaue Inhaltsangaben. Mittels vorgefertigter Ampullen kann man sich im Labor definierte Lösungen mit Konzentration von z.B. 0,1 oder 1,0 mol/l Säure bzw. Base herstellen.

Nehmen wir z.B. mal an in einer Wasserprobe befindet eine unbekannte Menge Base. Von der Probe steht uns ein Liter zur Verfügung. Wir wollen nun wissen, wie groß die Menge (Stoffmenge od. Konzentration) an Hydroxid-Ionen in der Probe ist.

Nun könnte man aus einem Gefäß mit einer genauen Maß-Einteilung (z.B. Standzylinder) nach und nach etwas von einer definierten Säure in die Probe kippen. Damit wir den Äquivalenz-Punkt beobachten können, geben wir zur Probe einige Tropfen Indikator dazu. Nach und nach wird sich durch das Hinzufügen der Säure, die Probe von blau nach grün verfärben. In dem Augenblick, wenn der Indikator in der Probe eine grüne Farbe annimmt, wird das zugekippte Volumen der definierten Säure exakt erfasst. Nehmen wir an, wir hätten 127 ml einer 1 M-Lösung (1M = 1 mol/l) verbraucht, dann können wir über die Formel:



$$c = \frac{n}{V}$$

c .. Konzentration [mol/l]
n .. Stoffmenge [mol]
V .. Volumen [l]

sehr einfach die Stoffmenge für die eingesetzten Hydronium-Ionen berechnen:

$$n = c \cdot V$$

Umstellen nach n

$$n[\text{H}_3\text{O}^+] = c[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot V[\text{H}_3\text{O}^+]$$

Anwenden auf einen Stoff

$$n[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot 0,127 \text{ l}$$

Einsetzen der bekannten Werte

$$\underline{n[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,127 \text{ mol}}$$

Berechnen mit Kürzen der Einheiten

Da definitionsgemäß die Äquivalenz erfüllt sein muss:

$$n [\text{H}_3\text{O}^+] = n [\text{OH}^-]$$

können wir auf eine Konzentration der Hydroxid-Ionen von ebenfalls 0,127 mol schließen.

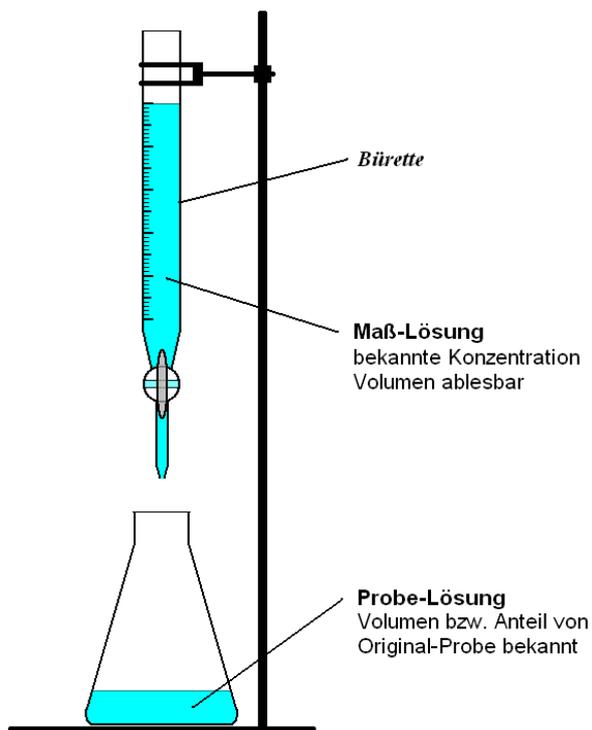
In der Praxis geht man allerdings etwas anders vor. Zum Einen möchte man die Untersuchung statistisch sichern. Da die Proben-Menge meist irgendwie begrenzt ist, bleibt nur eine Teilung in kleine Proben. Soll z.B. eine 1-Liter-Probe in Teil-Proben a 200 ml geteilt werden, dann sind praktisch nur 4 Proben nutzbar. Der Rest der 1-Liter-Probe ist selten noch genau die 200 ml, die theoretisch übrigbleiben müssten. Da ist irgendwo ein Tropfen danebengegangen oder hängt noch in einem Gefäß, dem Trichter usw. Somit erhält man praktisch immer eine Teil-Probe weniger, als theoretisch möglich wäre.

Die Teilung der Probe ermöglicht es uns auch einem zweiten Problem aus dem Weg zu gehen, nämlich einer versehentlichen Total-Zerstörung des Proben-Materials schon mit dem ersten Meß-Vorgang. Aus Erfahrung wissen wir, dass der erste Versuch nicht immer gleich auch der Beste ist. Geräte müssen sich erst warmlaufen, Laboranten müssen sich auf neue Geräte und Proben-Mengen einstellen. Deshalb wird der erste Versuch nur zur Orientierung genutzt. Je nachdem in viele Teil-Proben man nun seine Haupt-Probe geteilt hat, kann man nun noch drei- oder acht-mal messen. Dies reicht dann auch für eine einfache statistische Auswertung.

Am Ende darf man dann nur nicht vergessen, den Mittelwert noch mit dem Proben-Teiler zu multiplizieren, damit man das Rechen-Ergebnis zur Haupt-Probe passt.

Für die Messung verwendet man auch wesentlich genauere Glas-Geräte, als z.B. Standzylinder. Die exakte Volumen-Erfassung bei Maß-Analysen erfolgt zu meist mittels sogenannter Büretten.

Für unsere angenommene Probe von oben könnten die Meß-Ergebnisse ungefähr so ausgesehen haben:



Volumen der Probe:	1 l				
Proben-Teiler:	5				
Volumen der Teil-Proben:	200 ml = 0,2 l				
Proben-Nr.	1 (Vor-Probe)	2	3	4	5
Meß-Ergebnis	25,8 ml	25,4 ml	25,3 ml	25,5 ml	
	Durchschnitt:	25,4 ml			
	multipliziert mit Proben-Teiler → Ergebnis:	127 ml			

Man könnte natürlich auch jede Probe die Stoffmenge einzeln berechnen und am Schluss dann den Mittelwert und das Produkt berechnen. Die Erfahrung sagt, wenn man die Messwerte frühzeitig zusammenfasst (mittelt), dann reduziert sich der restliche Rechen-Aufwand meist beträchtlich.

Eine etwas ausführlichere Darstellung der Methode ist auch noch mal im Kapitel Stöchiometrie zu finden (→ [6. Stöchiometrie](#)).

Bei mehrwertigen Säuren treten für die einzelnen Stufen eigenständige Neutralisationen auf. Besonders gut kann man diese bei Titrations beobachten, die mit technischen Mitteln verfolgt werden (→ [Titration](#)).

Die **Titration** muss immer mit einer Starken Säure bzw. Base durchgeführt werden. Nur so kann garantiert werden, dass der Stoff-Umsatz immer vollständig erfolgt. Dabei sollte die Maß-Lösung (**Titrat**) immer höher konzentriert sein, als die Proben-Lösung (**Titrand**). Ist also der Verbrauch größer als das Proben-Volumen sollte man die nächsten Titrations mit einer höher konzentrierten Maß-Lösung durchführen. Dadurch werden Verdünnungs-Effekte reduziert.

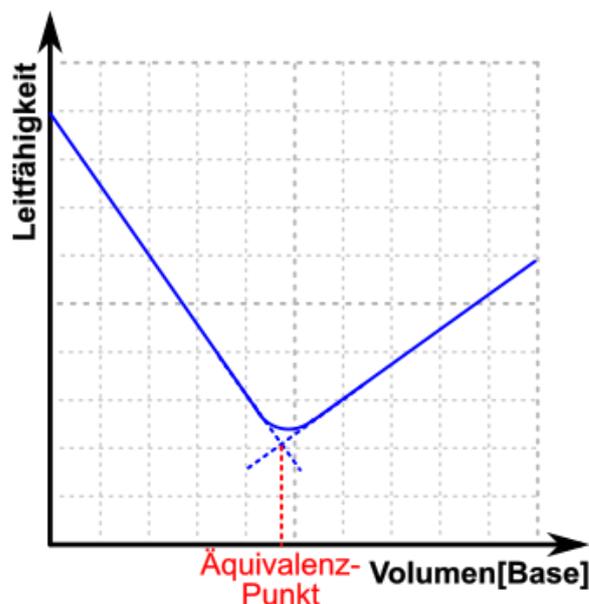
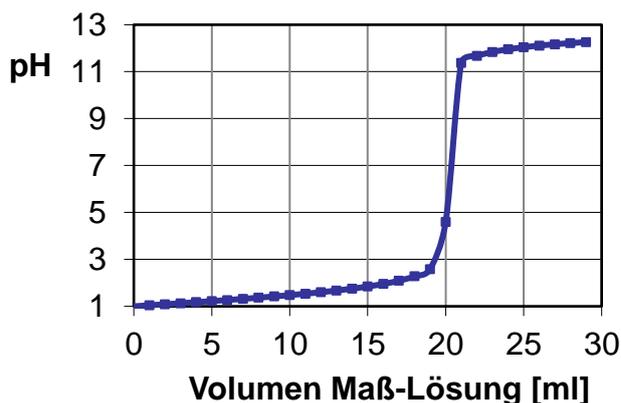
Auch sollte nicht zu viel Indikator dazugegeben werden – wenige Tropfen reichen üblicherweise. Indikatoren sind selbst Säure bzw. Basen und beeinflussen dadurch auch die Menge der verfügbaren Hydronium- bzw. Hydroxid-Ionen.

Für exakte Titrations benutzt man andere Beobachtungsmöglichkeiten als Farbstoffe. In modernen Laboren sind spezielle pH-Elektroden verfügbar. Sie ermöglichen über Potential-Messungen (→ Elektro-Chemie, NERST-Gleichung) eine sehr genau Erfassung des pH-Wertes.

Für Neutralisationen von starken Säuren mit ebenfalls starken Basen ergeben sich charakteristische Titrationskurven. Der Neutralisations-Punkt (Äquivalenz-Punkt) liegt symmetrisch in der sigmoiden Kurve. Er ist ein Wendepunkt der Funktion.

Eine weitere Möglichkeit ist die Messung der Temperatur bzw. der Reaktions-Wärme. Da Neutralisationen exotherm sind, kann so auch die Stärke der Neutralisation erfasst werden.

Sehr weit verbreitet – und recht einfach zu realisieren – ist die sogenannte Konduktometrie. Bei ihr verfolgt man die Leitfähigkeit einer Lösung. Zum Zeitpunkt der vollständigen Neutralisation sind besonders wenig leitfähige Ionen vorhanden, was sich meßtechnisch gut beobachten lässt.



Exkurs: Regeln zum Aufstellen der Namen für Salze

1. zuerst wird der Name des Metalls aus dem Hydroxid (z.B. Magnesium) bzw. der basische Teil einer nichtmetallischen Base (z.B. Ammonium) genannt
2. es folgt der Name des Säure-Restes
 - 2a) Sauerstoff-freie Säure-Reste erhalten die Endung –id (z.B. –chlorid (Cl^-))
 - 2b) Sauerstoff-reiche Säure-Reste erhalten die Endung –at (z.B. –sulfat (SO_4^{2-}))
 - 2c) Sauerstoff-ärmere Säure-Reste erhalten die Endung –it (z.B. sulfit (SO_3^{2-}))
 - 2d) Wasserstoff im Säure-Rest (bei noch nicht vollständig dissoziierten Säuren) werden durch die Zwischen-Silbe –hydrogen– gekennzeichnet (z.B. hydrogensulfat (HSO_4^-))
bei Bedarf wird die Anzahl der Wasserstoff-Atome in Zahlwörtern vor die Zwischen-Silbe hinzugefügt (z.B. zwei -di-; drei -tri-)

Aufgaben:

1. Eine Liter-Probe (KOH) wurde von einem Labor-Anfänger in fünf 200 ml-Teil-Proben zerlegt und die folgenden Meßwerte aufgenommen:

35,2 ml; 32,2 ml; 32,0 ml; 32,1 ml; 29,1 ml

Als Maß-Lösung kam eine 1 M HCl-Lösung zum Einsatz. Werten Sie die Meßwerte exakt aus und geben Sie die Stoffmenge KOH in der Probe an!

2. Machen Sie Vorschläge, um die Probe optimaler zu untersuchen! Erstellen Sie einen Untersuchungs-Plan für eine unbekannte Liter-Probe (z.B. von KOH)!

In der Chemie wird neben der **Molarität**, die praktisch ein vereinfachte Konzentrations-Angabe ist, auch ab und zu die **Normalität** (entspr.: Äquivalent-Konzentration) benutzt.

Dabei gilt die Beziehung: $c_{\text{eq}} = n_{\text{eq}} \cdot c$

Betrachten wir zwei einfache Beispiele:

Eine **1 M Salzsäure-Lösung** hat eine Konzentration von 1 mol/l für die Wasserstoff-Ionen (Hydronium-Ionen) und die Chlorid-Ionen. Die Äquivalent-Konzentration für beide Ionen wäre 1N (sprich: 1 Normal). Praktisch interessieren nur die Wasserstoff-Ionen.

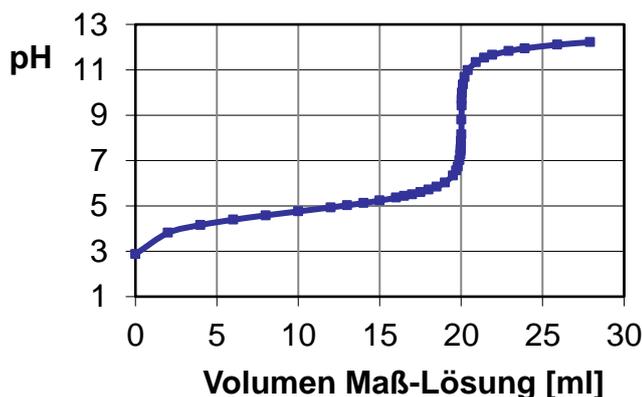
Bei einer **1 M Schwefelsäure-Lösung** finden wir eine Konzentration von 2 mol/l für die Wasserstoff-Ionen (Hydronium-Ionen) und 1 mol/l für die Sulfat-Ionen. Die Äquivalent-Konzentration für die Wasserstoff-Ionen wäre hier 2 N. Bezüglich der Sulfat-Ionen ist die Lösung natürlich immer noch 1 N.

Da die Schwefelsäure zwei-protonig ist, ist sie auch zweimal so aktiv. Sie könnte die doppelte Menge an Hydroxid-Ionen neutralisieren.

schwache Säure (hier 20 ml einer 0,1 M Essigsäure) wird mit einer 0,1 M Natriumhydroxid-Lösung titriert

auffallend der langsame Start und der in den basischen Bereich verschobene Äquivalenz-Punkt (pH = 9,25)

(Später (→ [Anwendung des Massenwirkungs-Gesetzes auf Säure-Base-Reaktionen](#)) werden wir sehen, dass dies dem pKB-Wert der korrespondierenden Base (Acetat-Ion) entspricht.)



thermometrische Verfolgung einer Neutralisation setzt relativ hohe Konzentration (mind. jeweils 1N) für die Säure und Base voraus, ansonsten sind die Veränderungen schlecht zu beobachten

für verdünnte Säuren und / oder Basen eignen sich Leitfähigkeits-Messungen deutlich besser

Einige weitere Betrachtungen zur Neutralisation findet der Leser in den folgenden Abschnitten. So gehen wir auf das Massen-Wirkungs-Gesetz (MWG) (→ [Anwendung des Massenwirkungs-Gesetzes auf Säure-Base-Reaktionen](#)), ... ,

BJERRUM / HÄGG-Diagramm (→ [BJERRUM / HÄGG-Diagramme](#))

Titration von Lebensmitteln oder Haushalts-Chemikalien

Der Säure-Gehalt von Weinen ist sowohl ein subjektiv geschmackliches wie auch ein analytisch quantitativ fassbares Merkmal. Bei der Säure-Bestimmung in Weinen muss man zu einem Kunstgriff greifen. Da in Weinen die verschiedensten Säuren vorliegen können, wird nur der Gesamtsäure-Gehalt bestimmt. Als Berechnungs-Basis geht man von Weinsäure aus.

Bei den Analyse-Ergebnissen wird auf diesen Umstand oft mit der Notiz "als Weinsäure bestimmt" hingewiesen.

Weinsäure ist eine schwache organische Disäure – ganz exakt eine Dihydroxydisäure.

Die Titration muss also mit einer starken Base passieren, z.B. mit einer 0,1 M Natriumhydroxid-Lösung. Da beide Carboxyl-Gruppen dissoziieren können, muss bei den Berechnungen dieser Fakt auch beachtet werden.

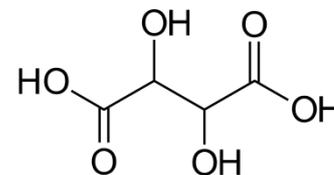
Als Indikator wird vielfach Bromthymolblau verwendet.

Legendär ist die Phosphorsäure in Cola. Sie kann von uns ebenfalls titriert werden (z.B. eine Probe von 200 ml). Vorher sollte aber die Kohlensäure ausgetrieben werden. Das kann mit einem langsam drehenden Rührer oder einem Magnet-Rührer erfolgen. Titriert wird mit 0,25 M Natriumhydroxid-Lösung, um durch eine gewisse Stärke der Base auch die Äquivalenz-Punkte gut zu erhalten. Als Beobachtung bieten sich eine direkte Messung des pH-Wertes oder eine Verfolgung der Leitfähigkeit an (→ [Leitfähigkeits-Titrationsen](#)). Durch schrittweise Zugabe von jeweils 1 ml NaOH erhält man eine gut auswertbare Mess-Reihe. Mit Hilfe einer graphischen Darstellung fällt dann auch das Finden der Äquivalenz-Punkte nicht so schwer.

Eine ganz andere Chemie-"Bombe" im Haushalt ist fester Rohrreiniger. Er besteht zumeist aus festem Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, kleinen Aluminium-Perlen und Natriumnitrat. In einer Lösung ist nur das Natriumhydroxid für die Stärke der Base verantwortlich. Natriumcarbonat ist schwach basisches Salz. Natriumnitrat ist praktisch neutral.

Zur genauen Bestimmung der Natriumhydroxid-Menge wiegt man eine kleine Probe des Granulates ein (z.B. rund 5 g). Die exakte Masse (m_{ges}) muss notiert werden. Aus der Probe entfernt man dann mit einer Pinzette die Aluminium-Perlen und wiegt nochmals exakt ein (m_{NaX}). Das Rest-Granulat wird in einem 100 ml-Maßkolben zuerst in rund 90 ml demineralisiertem Wasser gelöst. Dabei kann es sehr warm werden! Nach dem Abkühlen wird der Maßkolben auf exakt 100 ml mit demin. Wasser befüllt.

Aus dem Kolben können vier 20 ml- bzw. neun 10 ml-Proben pipettiert werden. Die einzelnen Proben werden mit einigen Tropfen Methylorange-Lösung versetzt und dann mit 0,1 M Salzsäure titriert.



Strukturformel von Weinsäure
Q: de.wikipedia.org (JaGa)

Bestimmung des Essigsäure-Anteil's in einer Speiseessig-Zubereitung

Materialien / Geräte:

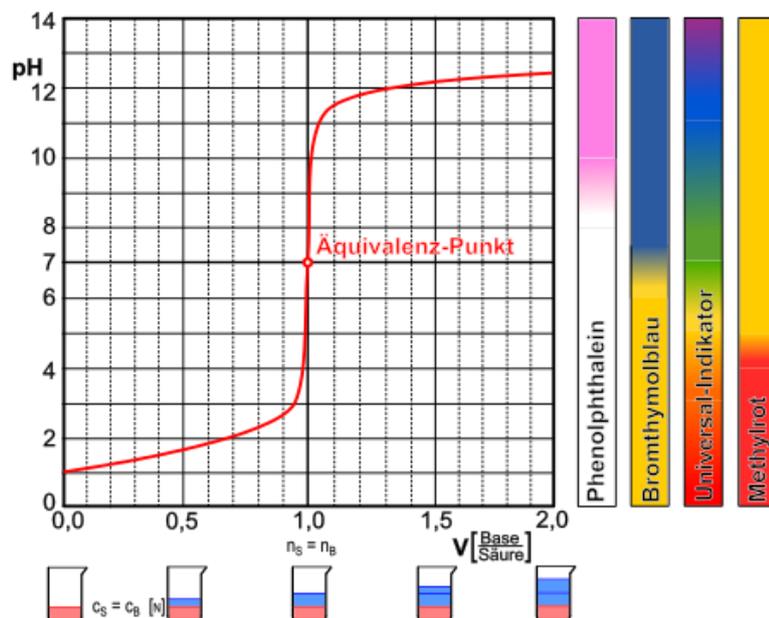
Titrier-Aufbau; Essig-Essenz (ersatzweise 10%iger Essig); 1 M Natriumhydroxid-Lösung; Phenolphthalein; 1-Liter-Maßkolben, Pipette (20 ml); ev. Pipettier-Hilfe; ev. Leitfähigkeits-Meßgerät

Durchführung / Ablauf:

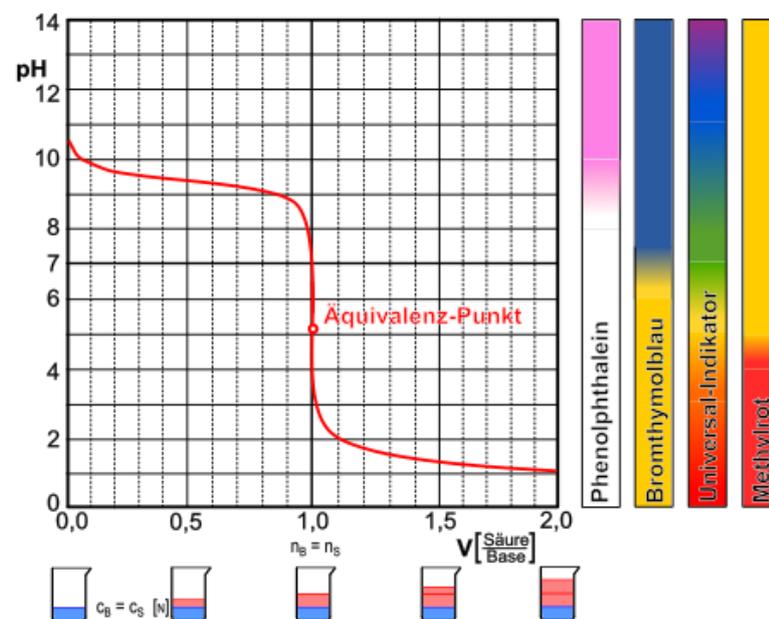
- 20 ml der Essig-Lösung als Probe entnehmen und in den Maßkolben überführen
- die Probe auf 1 Liter verdünnen
- mehrere Proben (20 ml) entnehmen und in Anwesenheit einiger Tropfen Phenolphthalein mit der Natriumhydroxid-Lösung titrieren; Titration kann auch mit einem Leitfähigkeits-Meßgerät verfolgt werden

Aufgaben:

1. Für die Titration einer starken Säure (0,1 M) mit einer starken Base (0,1 M) ergibt sich nebenstehendes Diagramm. Interpretieren Sie das Diagramm! Welche(r) Indikator(en) sind für diese Titration besonders gut geeignet? Begründen Sie Ihre Wahl!



2. Im nebenstehenden Diagramm einer Säure-Base-Titration wurde jeweils 0,1 M Lösungen verwendet. Machen Sie begründete Aussagen zur Stärke der Säure und Base!



Warum liegt der Äquivalenz-Punkt nicht bei $\text{pH}=7$? Erklären Sie dieses Phänomen!

Prüfen Sie die Eignung der angebotenen Indikatoren für diese Titration!

Begründen Sie immer Ihre Entscheidung!

3. Bei der Titration von jeweils 20 ml Weisswein-Proben erzielte man nach einer Vorprobe die folgenden Verbräuche an Natriumhydroxid (0,1 M):

15,5 ml 16,1 ml 15,8 ml 15,9 ml 16,0 ml 15,8 ml

Berechnen Sie den Säure-Gehalt als Weinsäure!

4.

historische Titration von Essig mit festem (Wasch-)Soda nach GEOFFROY

Durchführung:

- 50 ml Essig in einen ERLLENMEYER-Kolben geben
- gut 3 g Wasch-Soda (Natriumcarbonat) einwiegen und genaue Masse notieren ($m_0[\text{Soda}]$)
- mit einem kleinen Spatel immer eine kleine Portion Soda in die Essig-Lösung geben, umschwenken und die Gas-Entwicklung abklingen lassen; jeweils Rest-Masse des Soda notieren
- wenn keine Gas-Blasen mehr aufsteigen, ist die Titration beendet / der Äquivalenz-Punkt erreicht; letzte Soda-Masse davor geht in die Berechnung ein ($m_R[\text{Soda}]$)

→ **Berechnungen:**

$$m_A[\text{Soda}] = m_0[\text{Soda}] - m_R[\text{Soda}]$$

Ansatz: 1 g Soda entspricht 1,132 g Essigsäure

bei einer Dichte von 1,05 g/cm³ für den Essig entspricht 1 g Soda dann

1,08 ml Essigsäure

1 g Soda entsprechen auf 50 ml Essig dann einem Massen-Anteil von 2,16%

Essigsäure

Aufgaben:

1. **Erstellen Sie ein Protokoll in Vorbereitung der Titration! Leiten Sie auch ausgehend von der chemischen Reaktions-Gleichung die angegebenen Rechnungs-Schritte ab!**
2. **Führen Sie die Titration durch! Mitteln Sie die Titrations-Ergebnisse im Kurs!**
3. **Beenden Sie das Protokoll!**

Titration von Essig mit festem (Wasch-)Soda und Rotkohl-Indikator

Durchführung:

- 50 ml Essig in einen ERLLENMEYER-Kolben geben
- soviel Rotkohl-Indikator zusetzen, dass die Lösung deutlich rot gefärbt ist
- gut 3 g Wasch-Soda (Natriumcarbonat) einwiegen und genaue Masse notieren ($m_0[\text{Soda}]$)
- mit einem kleinen Spatel immer eine kleine Portion Soda in die Essig-Lösung geben, umschwenken und die Gas-Entwicklung abklingen lassen; jeweils Rest-Masse des Soda notieren
- wenn die Lösung kein Rot mehr zeigt (sondern blau ist), ist die Titration beendet / der Äquivalenz-Punkt erreicht; letzte Soda-Masse davor geht in die Berechnung ein ($m_R[\text{Soda}]$)

→ **Berechnungen:**

$$m_A[\text{Soda}] = m_0[\text{Soda}] - m_R[\text{Soda}]$$

Ansatz: 1 g Soda entspricht 1,132 g Essigsäure

bei einer Dichte von 1,05 g/cm³ für den Essig entspricht 1 g Soda dann

1,08 ml Essigsäure

1 g Soda entsprechen auf 50 ml Essig dann einem Massen-Anteil von 2,16%

Essigsäure

Aufgaben:

1. **Erstellen Sie zu diesem Versuch ein vergleichbares Protokoll und führen Sie den Versuch durch**
2. **Vergleichen Sie die Ergebnisse!**

6.1.1.6. Welche Reaktionen sind den nun genau Säure-Base-Reaktionen?



Für uns zählt hier natürlich das Säure-Base-Konzept von BRÖNSTEDT. Die Ansichten von ARRHENIUS können hier natürlich mit einfließen. Bei einfachen (offensichtlichen) Säure-Base-Reaktionen kann man dieses Konzept zur schnellen Abarbeitung einer Aufgabe oder eines Problems benutzen. Universeller und wissenschaftlicher geht's mit BRÖNSTEDT.

Bei der Prüfung, ob eine Reaktion ein Säure-Base-System darstellt, kann man mit einigen Vortests beginnen. Da spart man sich u.U. die aufwendige Suche nach den Teil-Reaktionen und den Säure-Base-Paaren.

Vortests:

? Gibt es überhaupt Wasserstoff (, der zum Proton werden kann) in der Gleichung / Reaktion?

Für eine Säure-Base-Reaktion ist Wasserstoff, der als Proton zwischen zwei Stoffen übertragen wird eine notwendige Voraussetzung (siehe Def.). Alle Reaktionen, die keinen Wasserstoff enthalten, fallen schon durch die Vorprüfung.



keine Säure-Base-Reaktion, da es überhaupt keinen Wasserstoff in dieser Gleichung gibt (praktisch ist es eine Redox-Reaktion)

? Findet die Reaktion im wässrigen Milieu statt?

Deutliche Zeichen hierfür sind die Aggregatzustand- bzw. Milieu-Angaben, die in den chemischen Gleichungen gemacht werden. Da könnte zum Ersten Wasser als Ausgangsstoff oder Reaktionsprodukt auftauchen. Als zweite Möglichkeit bietet sich die Angabe von (aq) für **aquatisiert** als Zusatzangabe an chemischen Formeln an. Eine weitere Stelle, wo man nach Wasser suchen kann, ist der Reaktions-Pfeil. Steht da zum z.B. Wasser dran, dann kann man von einer allgegenwärtigen Anwesenheit von Wasser ausgehen.

Reine Feststoff- oder Gas-Reaktionen (zu erkennen an (s) für **solid** bzw. (g) für **gaesic**) werden mit ziemlich großer Sicherheit keine Säure-Base-Vorgänge sein. Reaktionen mit flüssigen Stoffen (gekennzeichnet durch (l) für **fluid**) sind immer ein bisschen Säure-Base-verdächtig.

? Wandert der Wasserstoff zwischen den Ausgangsstoffen hin und her?

Gerade in organischen Stoffen kommt Wasserstoff in rauen Mengen vor. Trotzdem finden wir hier relativ wenige S-B-Reaktionen. Wasserstoff ist hier Struktur-Element und in den meisten Fällen in einer Atom-Bindungs-ähnlichen Situation gebunden. Die Polarität der C-H-Wasserstoff-Bindung ist so gering, dass eine Abspaltung eines Protons nur selten möglich ist.

Man kann sich ev. merken, dass die Carbon-Säuren z.B. sehr typische Säuren sind. Alkohole können schwach sauer reagieren. In beiden Fällen gilt das besonders für kurzkettige / niedermolekulare Vertreter. Als mögliche Basen kommen z.B. viele organische Stickstoff-Verbindungen in Frage.

? Gibt es namentlich Säuren und / oder Basen, die miteinander reagieren?

Tauchen Säuren, Basen und / oder Salze bei den Stoffnamen auf, dann sollte man gründlich weiter prüfen (→ Haupttest). In vielen Fällen sind Säure-Base-Reaktionen so schnell zu erkennen. Besonders, wenn Säure und Base gemeinsam auf einer Seite oder getrennt auf beiden Seiten der Reaktions-Gleichung auftauchen, dann ist eine S-B-Reaktion sehr wahrscheinlich.

Besonders gründlich muss man Reaktionen weiterprüfen, die z.B. Salze enthalten. Oft verstecken sich hier Säure-Base-Reaktionen z.B. hinter einer phänomenologischen Fällungs-Reaktion.

? Ändern sich Oxidationszahlen während der Reaktion?

Warum dieser Sachverhalt sehr gut geeignet ist, eine Säure-Base-Reaktion auszuschließen, werden wir erst im nächsten Kapitel kennen lernen. Hier sei erst einmal nur darauf hingewiesen, dass es sich bei Änderungen der Oxidationszahlen **nicht** um eine Säure-Base-Reaktion handelt.

Haupttest(s):

? Sind es Protonen, die zwischen den Ausgangsstoffen ausgetauscht werden?

? Gibt es Protonen-Abgabe und –Aufnahme?

Haben die Vortests eine gewisse Wahrscheinlichkeit für eine Säure-Base-Reaktion ergeben, dann prüfen wir nun genau. Wir suchen zuerst einen Stoff, der Protonen abgeben könnte. Ev. sollte man mehrere Stoffe prüfen. Was nicht passt oder funktioniert, wird dann weggestrichen.

Mit der Abgabe von Protonen ist zwangsläufig auch eine Aufnahme verbunden. Hier muss u.U. etwas gründlicher gesucht werden. Wir haben ja schon bei den Basen gesehen, dass die eigentliche Reaktion durch die IUPAC-Regeln zur Gleichungs-Schreibung untergeht (Streichung von Wasser auf beiden Seiten der Reaktion, obwohl es sich um unterschiedliche Moleküle handelt).

Manchmal muss man also erst einmal z.B. Wasser hinzugeben (wir arbeiten ja schließlich im wässrigen Milieu), um ein vollständiges Gleichungs-System konstruieren zu können.

Aufgaben:

1. Untersuchen Sie bei den folgenden chemischen Reaktionen, ob es sich jeweils um eine Säure-Base-Reaktion handelt! Stellen Sie bei Säure-Base-Reaktionen die Teil-Gleichung und die Gesamt-Gleichung / Säure-Base-Gleichung auf! Beschriften Sie passend Säure, Base, Protonen-Aufnahme und -Abgabe und die korrespondierenden Säure-Base-Paare!

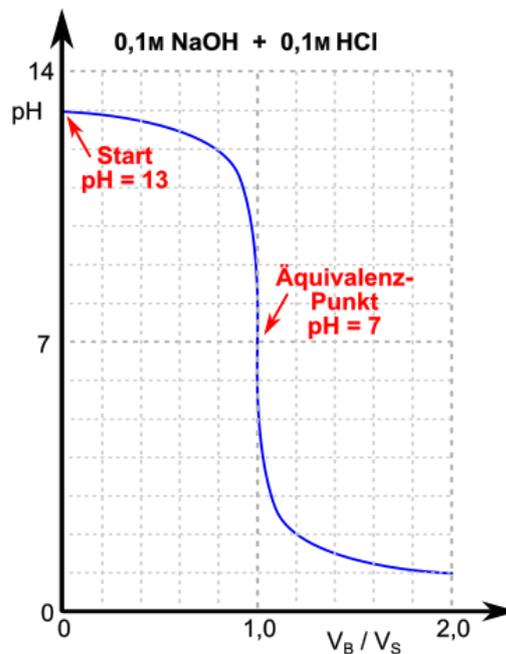
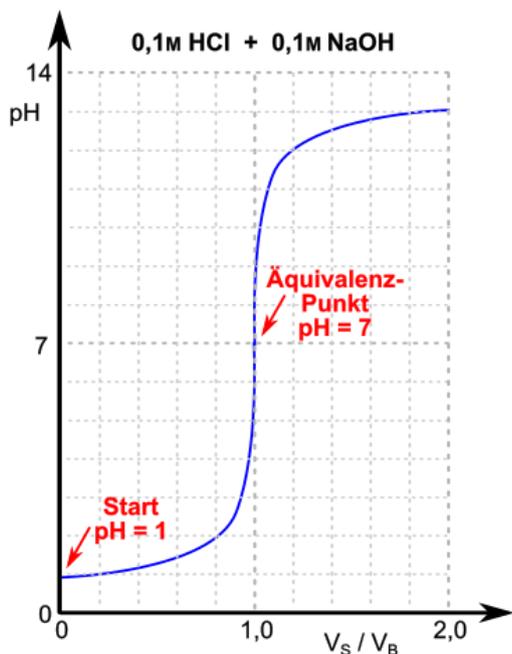
Sollte es sich nicht um eine Säure-Base-Reaktion handeln, dann begründen Sie Ihre Meinung!

- $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{ZnO} \longrightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Ba(OH)}_2 \longrightarrow \text{BaSO}_4 \downarrow + 2 \text{H}_2\text{O}$
- $2 \text{Na} + \text{Cl}_2 \longrightarrow 2 \text{NaCl}$
- $\text{NaOH} + \text{HBr} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NaBr}$
- $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Ca(OH)}_2$
- $\text{Ba(OH)}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{BaSO}_4 \downarrow + 2 \text{NaOH}$

2. Prüfen Sie für die folgenden chemischen Reaktionen, ob es sich jeweils um eine Reaktion mit Protonen-Übergang handelt! Geben Sie das vollständige Gleichungs-Gebilde mit allen Benennungen an!

- Reaktion von Schwefelsäure mit Magnesiumoxid
- Reaktion von Salzsäure mit Aluminiumhydroxid
- Reaktion von Calciumoxid mit Wasser
- Reaktion von Calciumcarbonat mit Salzsäure unter Bildung von Kohlendioxid
- Calciumcarbonat (z.B. Kesselstein) wird unter Zugabe von Kohlendioxid als Calciumhydrogencarbonat in Wasser gelöst

3. Welche(s) der beiden abgebildeten Diagramme ist exakt? Begründen Sie Ihre Meinung! Interpretieren Sie das / die exakten Diagramm(e)!



6.1.1.7. Weiterentwicklung der Säure-Base-Konzepte



Die Säure-Base-Konzepte wurden nach BRÖNSTED immer noch weiterentwickelt. Heute kennen wir auch sogenannte LEWIS-Säuren und –Basen. Das Säure-Base-Konzept von LEWIS kommt ohne Protonen-Übergänge aus und beruht auf den "urchemischen" Elektronen. Eine LEWIS-Säure ist ein Stoff, der Elektronen-Paare akzeptiert, also anlagert. LEWIS-Säuren sind somit immer elektrophil (Elektronen-liebend).

Stoffe, die Elektronen-Paare abgeben (donieren) können, sind LEWIS-Basen. Sie sind eher elektrophob (Elektronen-feindlich).

Bei der Reaktion von LEWIS-Säuren und –Basen bilden sich zwischen den Partner zumeist kovalente Bindungen (Atom-Bindungen (ev. polar)) aus. Das Säure-Base-Konzept von LEWIS spielt aber für biologische oder trophologische Inhalte praktisch keine Rolle. Es ist ein Versuch in die "Chemie" der Bindungen tiefer einzudringen und das Wesen bestimmter Reaktionen tiefgehender zu erfassen.

Definition(en): Base (LEWIS)

Basen sind Stoffe, die ein Elektronen-Paar abgeben / zur Verfügung stellen können.

Basen sind Elektronen-Paar-Donatoren.

Definition(en): Säure (LEWIS)

Säuren sind Stoffe, die ein Elektronen-Paar aufnehmen / anlagern können.

Säuren sind Elektronen-Paar-Akzeptoren.

Aufgaben:

1. Stellen Sie die (Dissoziations-)Gleichungen für die folgenden Stoffe bzw. Reaktionen auf! Notieren Sie diese in LEWIS-Schreibweise!

- Chlorwasserstoffsäure
- Natriumhydroxid
- Schwefelsäure (beide Stufen)
- Ammoniak
- Wasser (Eigendissoziation)
- Cohlendioxid mit Wasser

2. Bestimmen Sie zuerst die klassische Säure-Base-Benennung nach BRÖNSTED!

3. Ermitteln Sie mit Hilfe der Definitionen die Benennung der Stoffe als LEWIS-Base bzw. –Säure!

4. Welche Bezüge gibt zwischen dem BRÖNSTED- und dem LEWIS-Konzept! Wo ergeben sich für uns Flachland-Chemiker Schwierigkeiten?

5. Bestimmen Sie jeweils den Elektronen-Paar-Übergang!

Mit dem Konzept von LEWIS lässt sich das Säure-Basen-Konzept von ARRHENIUS auch auf andere Lösungsmittel übertragen. Eine Säure ist dann ein Stoff, der in der Lösung das cha-

rakteristische Kation des Lösungsmittels bildet. Basen bilden dementsprechend immer das Anion des Lösungsmittels.

Lösungs- mittel	saures Ion Kation	basisches Ion Anion	typische Säure für das Lsg.M.	typische Base für das Lsg.M.	amphoterer Stoff in dem Lsg.M.
H ₂ O	H ₃ O ⁺	OH ⁻	HCl	NaOH	
NH ₃	NH ₄ ⁺	NH ₂ ⁻	NH ₄ Cl	NaNH ₂	
SO ₂	SO ₂ ⁺	SO ₃ ²⁻	SOCl ₂	CsSO ₃	
N ₂ O ₂	NO ⁺	NO ₃ ⁻	NOCl	AgNO ₃	
CH ₃ COOH	CH ₃ COOH ₂ ⁺	CH ₃ COO ⁻	HCl	CH ₃ COONa	
HNO ₃	H ₄ NO ⁺	H ₂ NO ⁻	(H ₄ NO)Cl	K(H ₂ NO)	

Definition(en): Säure (in einem nicht-wässrigen Lösungsmittel)

Eine Säure (in einem nicht-wässrigen Lösungsmittel) ist ein Stoff, der das charakteristische Kation des Lösungsmittels bildet.

Definition(en): Base (in einem nicht-wässrigen Lösungsmittel)

Eine Base (in einem nicht-wässrigen Lösungsmittel) ist ein Stoff, der das charakteristische Anion des Lösungsmittels bildet.

PEARSON unterscheidet die LEWIS-Säuren und -Basen in sogenannte harte und weiche Säuren bzw. Basen. Harte Säuren bzw. Basen weisen immer eine geringere Polarisierbarkeit auf, bei den harten ist die Polarisierbarkeit entsprechend stärker.

Säuren	
hart	weich
H ⁺ , Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺	Cu ⁺ , Ag ⁺ , Au ⁺ , Hg ⁺
Ba ²⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Mn ²⁺	Pd ²⁺ , Cd ²⁺ , Pt ²⁺ , Hg ²⁺
Al ³⁺ , La ³⁺	Tl ³⁺ , BH ₃ , Ga(CH ₃) ₃
Cr ³⁺ , Co ³⁺ , Fe ³⁺ , As ³⁺	I ⁺ , Br ⁺
Si ⁴⁺ , Ti ⁴⁺ , Th ⁴⁺	I ₂ , Br ₂
Ce ³⁺ , Sn ⁴⁺	O, Cl, Br, I
BF ₃ , AlCl ₃ , SO ₂ , CO ₂	Metall-Atome

Basen	
hart	weich
H ₂ O, OH ⁻ , F ⁻ , O ²⁻	RSR, RSH, RS ⁻ , S ²⁻
CH ₃ COO ⁻ , PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻	I ⁻ , SCN ⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻
Cl ⁻ , CO ₃ ²⁻ , ClO ₄ ⁻ , NO ₃ ⁻	R ₃ P, R ₃ As, (RO) ₃ P
ROH, RO ⁻ , ROR	CN ⁻ , CO
NH ₃ , N ₂ H ₄	C ₂ H ₄ , C ₆ H ₆
	H ⁻ , R ⁻

Harte Säuren kombinieren bevorzugt mit harten Basen. Weiche Basen bevorzugen als Reaktionspartner weiche Säuren.

Harte Säuren und Basen ergeben dann eher ionische Stoffe, während die weichen Säuren und Basen mehr kovalente / polare Bindungen eingehen.

Definition(en): Säure (USANOVIČ)

Säuren sind Stoffe, die Kationen (z.B. Wasserstoff-Ionen) abspalten oder Anionen bzw. Elektronen aufnehmen können.

Säuren sind Kationen-Donatoren (z.B. auch Protonen-Donatoren) oder Anionen-Akzeptoren oder auch Elektronen-Akzeptoren (Oxidations-Mittel).

Definition(en): Base (USANOVIČ)

Basen sind Stoffe, die Anionen bzw. Elektronen abgeben oder Kationen (z.B. Wasserstoff-Ionen) anlagern können.

Basen sind Anionen- bzw. Elektronen-Donatoren (Reduktions-Mittel) oder Kationen-Akzeptoren (z.B. auch Protonen-Akzeptoren).

Das Konzept von USANOVIČ umfasst sehr viele chemische Reaktionen. Praktisch alle reaktiven Stoffe lassen sich an der genannten Kriterien (Anionen bzw. Kationen-Aufnahme bzw. -Abgabe; Elektronen- bzw. Protonen-Aufnahme bzw. -Abgabe als Säure oder Base klassifizieren.

Mit der Theorie von USANOVIČ lassen sich Abschätzungen zur Stärke von Säuren z.B. in Abhängigkeit von der Formal-Ladung (Oxidations-Stufe, Oxidations-Zahl) des Zentral-Atom machen.

OZ	+1 +1 -2	+1 +3 -2	+1 +5 -2	+1 +7 -2
	HClO	HClO ₂	HClO ₃	HClO ₄
Säure-Stärke				

OZ	+1 +4 -2	+1 +5 -2	+1 +6 -2	+1 +7 -2
	H ₄ SiO ₄	H ₃ PO ₄	H ₃ SO ₄	HClO ₄
Säure-Stärke				

Einteilung und Zuordnung von (bedeutenden) Säuren und Basen zu wissenschaftlichen und Theorie-basierten historischen Gruppen			Geschmack		LAVOISIER		Alchemisten		ARRHENIUS		BROENSTED		BJERRUM		LEWIS					
Name	Formel	Trivialname	sauer	seifig			Säure	Base	Säure	Base	Säure	Base	Antibase	Antisäure	Säure	Base				
Fluorwasserstoffsäure	HF	Flusssäure	+						+		+									
Chlorwasserstoffsäure	HCl	Salzsäure	+						+		+									
Bromwasserstoffsäure	HBr		+						+		+									
Iodwasserstoffsäure	HI								+		+									
schweflige Säure	H ₂ SO ₃		+		+				+		+									
Schwefelsäure	H ₂ SO ₄		+		+				+		+									
Salpetersäure	HNO ₃		+		+				+		+									
Phosphorsäure	H ₃ PO ₄		+		+				+		+									
Methansäure		Ameisensäure	+		+				+		+									
Ethansäure		Essigsäure	+		+				+		+									
Citronensäure			+		+				+		+									
Ammoniak	NH ₃	Salmiak-Lösung										+								
Kaliumhydroxid	KOH	Kalilauge		+		+				+		+								
Natriumhydroxid	NaOH	Natronlauge		+		+				+		+								
Magnesiumhydroxid	Mg(OH) ₂			+		+				+		+								
Calciumhydroxid	Ca(OH) ₂	Kalkwasser		+		+				+		+								
Bariumhydroxid	Ba(OH) ₂	Barytwasser		+		+				+		+								
Aluminiumhydroxid	Al(OH) ₃			+		+				+		+								

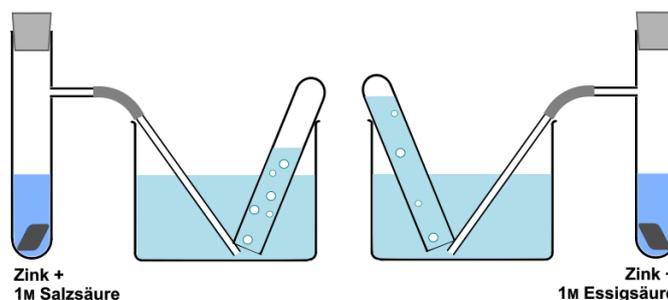
6.1.1.8. die Stärke von Säuren und Basen



Die üblichen mineralischen Säuren (wie z.B. Salzsäure, Schwefelsäure,...) gelten als recht starke Säuren. Anderen Säuren, die uns z.B. aus dem Lebensmittel-Bereich bekannt sind, wie z.B. Essigsäure, Apfelsäure usw. usf., kennen wir eher als schwache Säuren.

Wir haben ja gesehen, dass eigentlich nur die Hydronium-Ionen für den Säure-Charakter verantwortlich sind. Also werden sie wohl auch dafür verantwortlich sein, wie stark oder schwach die eine oder andere Säure ist. Praktisch ist es einfach die Menge an gebildeten Hydronium-Ionen, welche die Stärke einer Säure bestimmt. Gibt eine Säure viele Hydronium-Ionen ab, dann ist sie stark, kann sie nur wenige abgeben, ist sie dementsprechend schwach.

Der Vergleich der Reaktionen von z.B. Zink mit gleich-konzentrierten Salzsäure- und Essigsäure-Lösungen zeigt einen deutlichen Unterschied in der Reaktions-Stärke.



Nun könnte man einwenden, dass man einfach mehr von der schwachen Säure nehmen muss, und schon hat man durch die mehr gebildeten Hydronium-Ionen auch gleich eine starke Säure.

Ganz so einfach ist es nicht. Zum Einen handelt es sich um Gleichgewichte, die sich jeweils immer wieder neu einstellen und zum Anderen – und das ist besonders entscheidend – die Fähigkeit einer schwachen Säure, sich von seinen Hydronium-Ionen zu trennen ist um 10er Potenzen geringer, als bei einer starken Säure. Mehr dazu auch im nächsten Kapitel (→ pH-Wert).



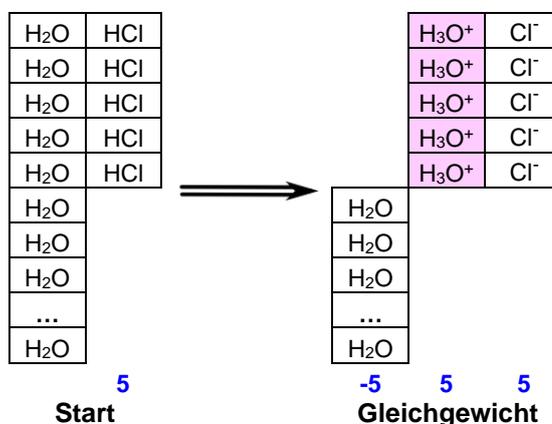
Während also bei der Salzsäure das chemische Gleichgewicht zur Seite der Reaktions-Produkte verschoben ist, liegt es bei der Essigsäure auf der Seite der Ausgangsstoffe.

Starke Säuren dissoziieren (fast) vollständig, d.h. man findet kaum undissoziierte Teilchen vor. Dagegen sind bei schwachen Säuren die weitaus größte Anzahl der Teilchen im undissoziierten Zustand. Nur wenige sind mit Wasser in eine Protolyse eingegangen.

Das nebenstehende Stapel-Modell gibt die Veränderung vom Ausgangs- zum Gleichgewichts-Zustand wieder.

Alle Chlorwasserstoff-Moleküle sind in die Reaktion eingegangen.

Es gibt im Gleichgewicht nun viele Hydronium-Ionen – Salzsäure ist eine starke Säure.

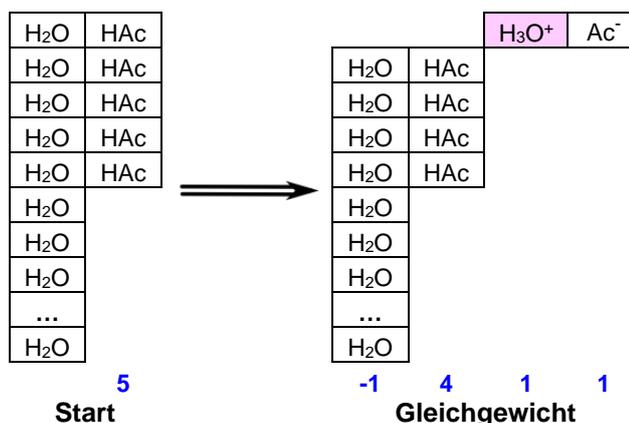


Wie sieht das nun bei einer schwachen Säure Modell-mäßig aus?

Geht man von der gleichen Modell-Teilchen-Menge aus, dann sind es hier deutlich weniger Moleküle, die dissoziieren. Grob kann man davon ausgehen, dass nur ein Essigsäure-Molekül von 100 in die Protolyse eingeht. Die anderen liegen weiterhin un-dissoziiert vor.

Die wenigen verfügbaren Hydronium-Ionen machen Essigsäure zu einer schwachen Säure.

Als einer nächsten Diskussion könnte man noch einbringen, dass man dann einfach mehrwertige Säuren verwenden könnte. Sie müssten ja doppelt oder dreifach so viele Protonen freisetzen können. Aber auch hier liegt der Teufel im Detail. Die Protolyse läuft ja bei diesen Säuren mehrstufig ab. Für jede dieser Stufen stellt sich ein spezifisches Gleichgewicht ein. Meist ist die erste Protolyse-Stufe noch sehr stark ausgebildet. Die nachfolgenden Stufen sind immer schwächer. Bei manchen Säuren sind die letzten Stufen dann so schwach sauer, dass man sie schon den basischen Reaktionen zuordnen muss. Praktisch binden sie Wasserstoff-Ionen und bewirken dadurch die Bildung von zusätzlichen Hydroxid-Ionen.



Die Zwischenstufe (hier: Hydrogensulfat) fungiert als Ampholyt. Es kann also sowohl als Base reagieren (Rück-Reaktion der obersten Teil-Gleichung) als auch wie eine Säure (Hin-Reaktion der zweiten Teil-Gleichung). Je nach Angebot an Ionen bzw. Molekülen stellt sich das Gleichgewicht jeweils neu ein. Bei der Betrachtung der chemischen Gleichgewichte und deren Beeinflussungs-Möglichkeiten haben wir ja auch schon gezeigt, dass es ohne weiteres ausreicht, nur eine Teilchen-Art zu vermehren oder zu verringern. In jedem Fall stellt sich das Gleichgewicht so ein, dass es der entsprechenden äußeren Beeinflussung ausweicht. Werden also bestimmte Teilchen hinzugefügt, dann reagiert das Gleichgewicht so, dass vermehrt diese Teilchen umgewandelt werden. Eine Verringerung würde die Nachbildung verstärken.



Das erste Proton kann i.A. leicht abgespalten werden. Die nächsten haben es deutlich schwerer, da sie von einem negativ geladenen Ion abwandern müssten.

Aufgaben:

1. Erstellen Sie ein Stapel-Modell für eine mittelstarke Säure wie Schwefelwasserstoff! Wir betrachten hier nur die erste Protolyse-Stufe:



2. Stellen Sie das Stapel-Modell für die Schwefelsäure zusammen! Sie können mehr Ausgangs-Teilchen verwenden, wenn Sie wollen. (Stellen Sie das Modell ev. schrittweise (erst nur 1. Protolyse-Stufe) zusammen!)
3. Stellen Sie ein Stapel-Modell für eine mittelstarke Base auf! Verwenden Sie die folgende Gleichung als Basis!



4. Stellen Sie jeweils die Stapel-Modelle für Natriumhydroxid und eine Ammoniak-Lösung auf! Charakterisieren Sie die Basen!

für die gehobene Anspruchsebene:

5. Wie könnte ein Stapel-Modell für die Protolyse der Phosphorsäure aussehen?
6. Entwickeln Sie das Stapel-Modell für die Dissoziation eines Metallhydroxid's in Wasser! Verwenden Sie für neugebildetes Wasser einen extra Stapel!

Exkurs: Herstellung von exakt konzentrierten Lösungen

Für die Herstellung von Lösungen mit exakten Konzentrationen (z.B. 0,1 M = 0,1 mol/l) gibt es prinzipiell zwei verschiedene Vorgehensweisen.

Die einfachste Variante ist die Verwendung von vorgegebenen Stamm-Lösungen (z.B. in speziellen Ampullen).

Die klassische Methode basiert auf der Berechnung der benötigten Masse. Diese ist auch bei (reinen) Flüssigkeiten vorzuziehen, da Messungen von Massen deutlich genauer sind, als Volumen-Bestimmungen.

Alternativ kann aber natürlich auch das Volumen benutzt werden.

Klassischerweise benutzt man Maß-Kolben – meist für 1 Liter. Sie verfügen über einen eingravierten Eich-Strich.

Zuerst wird der Kolben etwas mit Lösungsmittel – üblicherweise meint man hier Wasser – gefüllt. Damit sollen z.B. Wärme-Bildungen, wie sie beim Lösen von Säuren oder Basen vorkommen, abgefedert werden.

Nun gibt man die abgewogene / abgemessene Menge des zu lösenden Stoffes in den Kolben. Ev. Rückstände in der Ampulle, dem Messzylinder oder auf dem Wiege-Schälchen werden mit etwas Lösungsmittel in den Maßkolben gespült. Durch langsames Bewegen wird der zu lösende Stoff mit dem Lösungsmittel gemischt. Eine Bläschen-Bildung durch kräftiges Schütteln ist unbedingt zu vermeiden.

Am Schluss wird der Maßkolben bis zum Eichstrich mit Lösungsmittel aufgefüllt. Die letzten Milliliter werden z.B. mit einer Spritzflasche zugegeben. Kurz vorm Erreichen des Eichstrichs sollte nur noch Tropfen-weise Lösungsmittel dazugegeben werden. Die Lösung im Kolben sollte immer wieder bewegt werden, damit weiter oben anhaftende Tropfen mitgenommen werden. Dabei ist wieder darauf zu achten, dass keine Bläschen entstehen.

Kurz vorm Erreichen des Eichstrich's kann man die Lösung auch ruhig einige Minuten ruhen lassen. Als Arbeitstemperatur sind Vorgaben vom Maß-Kolben oder sonst 25 °C einzuhalten.

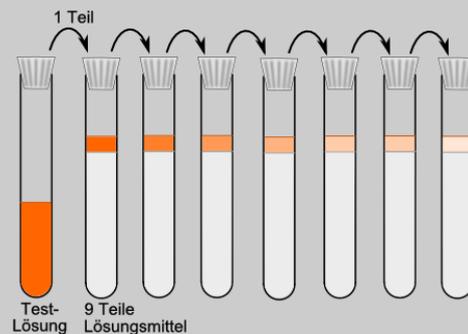
Eine weitere Möglichkeit ist Herstellung von Verdünnungen oder Verdünnungs-Reihen.

Benötigt man z.B. eine um eine Zehner-Potenz verdünnte Lösung, dann entnimmt man der Stamm-Lösung ein Zehntel mit einer geeichten Mess-Pipette. Hat man z.B. 1 Liter einer Stamm-Lösung, dann sind das 100 ml. Dieses Volumen wird in einen 1-Liter-Maß-Kolben übertragen (nur ohne Randkontakt auslaufen lassen). Dann wird, wie oben beschrieben, mit Wasser (Lösungsmittel) aufgefüllt.

Hatte die Stamm-Lösung z.B. eine Konzentration von 0,1 M, dann ist die neue Lösung nun 0,01 M. Das Verfahren kann analog für weitere Verdünnungs-Stufen benutzt werden.

Benötigt man weitere Lösungen der gleichen Konzentration, dann können noch 8x gleichkonzentrierte Verdünnungen erzeugt werden. Der verbleibende Rest – für die eigentlich noch denkbare 10. Verdünnung kann wegen anhaftender und zurückbleibender Tropfen nicht garantiert werden.

Benötigt man nur geringe Volumina der weiter verdünnten Lösungen, dann kann man natürlich auch kleinere Maß-Kolben benutzen. Die Menge der Stamm-Lösung muss dann entsprechend angepasst werden.



Anwendung des Massenwirkungs-Gesetzes auf Säure-Base-Reaktionen



Da die Reaktionen von Säuren und Basen umkehrbar sind, müsste für sie auch das MWG gelten. Dies können wir direkt aufstellen:



$$K_c = \frac{c[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot c[\text{Cl}^-]}{c[\text{H}_2\text{O}] \cdot c[\text{HCl}]}$$

Da die Konzentration von Wasser praktisch unendlich groß ist und dadurch immer die gleiche Wirkung hat, kann diese in K_c mit einfließen.

$$K_c \cdot c[\text{H}_2\text{O}] = \frac{c[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot c[\text{Cl}^-]}{c[\text{HCl}]}$$

Als Ergebnis ergibt sich eine neue Konstante, die K_S – die Säure-Konstante – genannt wird.

$$K_S = \frac{c[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot c[\text{Cl}^-]}{c[\text{HCl}]}$$

Für eine allgemeine Säure-Reaktion:



ergibt sich dann:

$$K_S = \frac{c[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot c[\text{A}^-]}{c[\text{HA}]}$$

Liegt eine Säure nun stark dissoziiert vor – der Zähler ist also größer als der Nenner – dann ist K_S größer als 1. Die Säure ist also stark. Je größer K_S , desto größer ist auch die Säure-Stärke.

Bei schwachen Säuren ist die Protolyse / Dissoziation deutlich geringer. Im MWG finden wir einen großen Nenner und einen kleinen Zähler. Die Säure-Konstante ist kleiner als 1. Je kleiner die Säure-Konstante K_S , desto schwächer ist die Säure.

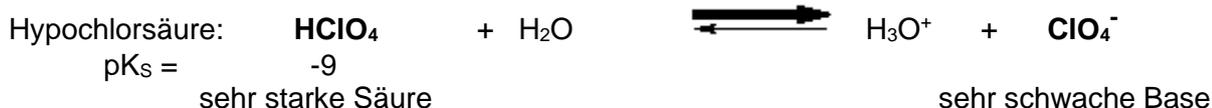
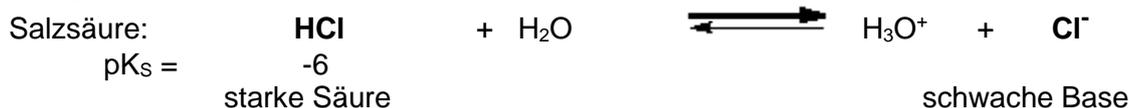
Je größer der K_S -Wert ist, umso stärker ist die Säure.

Weiterhin gilt:

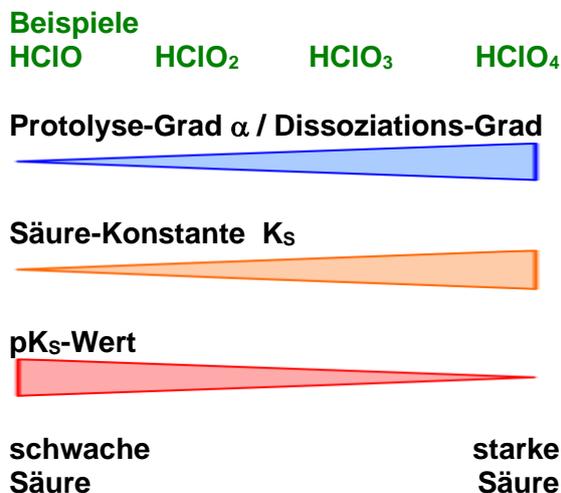
Je stärker die Säure, umso schwächer ist die korrespondierende Base.

Je schwächer die Säure, umso stärker ist die korrespondierende Base.

Beispiele:



Der pK_s -Wert sinkt aber entlang der Reihe. Dafür ist die Negation innerhalb der Definition verantwortlich. Diese wurde vorrangig deshalb eingeführt, damit hauptsächlich positive Werte für pK_s herauskommen.



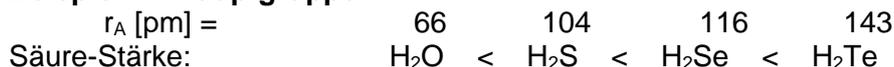
Ursächlich für die unterschiedlichen Säure-Stärken sind die Elektronegativität und die Atom-Größe des Atoms, an welches das abspaltbare Wasserstoff-Ion gebunden ist.



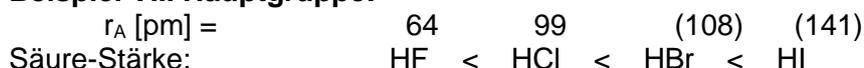
je größer die EN (/ die Differenz der EN), umso stärker ist die Säure
je ionischer die Bindung, umso stärker ist die Säure
auch bei Oxosäuren (HOI, HOBr, HOCl) nimmt die Säure-Stärke mit der Elektronegativität (des charakteristischen Atoms) zu

innerhalb einer Gruppe des PSE nimmt sowohl die Größe der Atome als auch die Säure-Stärke zu

Beispiel VI. Hauptgruppe:



Beispiel VII. Hauptgruppe:



weitere Zusammenhänge
bei Oxosäuren bestimmt auch die Sauerstoff-Anzahl über die Säure-Stärke

Sauerstoff-Anzahl n in (OH) _m XO _n	Säure-Stärke	Zentral-Element						
		Cl	N	S	B	Si	P	I
0	schwach	HOCl			(HO) ₃ B	(HO) ₄ Si		
1	mittelstark	HOClO	HONO	(OH) ₂ SO			(HO) ₃ PO	
2	stark	HOClO ₂	HONO ₂	(OH) ₂ SO ₂				
3	sehr stark	HOClO ₃						HOIO ₃

Die über Doppel-Bindungen verbundenen Sauerstoff-Atome haben einen recht starken Elektronen-ziehenden Effekt. Es ergibt sich ein induktiver Effekt auf die abspaltbaren Wasserstoff-Atome in der Verbindung. Je mehr doppel-gebundener Sauerstoff im Molekül vorhanden ist, umso stärker ist die Säure, weil eben die Protonen leicht abgespalten werden können.

Je größer die Säure-Konstante K_S ist, umso kleiner ist pK_S .

Genau so, wie wir bei den Säuren das MWG genutzt haben, können wir es auch bei der Protolyse von Basen einsetzen:



$$K_c = \frac{c[HB^+] \cdot c[OH^-]}{c[H_2O] \cdot c[B]}$$

$$K_c \cdot c[H_2O] = \frac{c[HB^+] \cdot c[OH^-]}{c[B]}$$

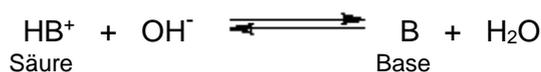
$$K_B = \frac{c[HB^+] \cdot c[OH^-]}{c[B]}$$

Es gelten bezüglich der Base-Stärke quasi äquivalente Aussagen, wie bei den Säuren und ihrer Stärke.

Je weiter die Dissoziation fortgeschritten ist, also die Konzentration der Reaktions-Produkte größer als die der Ausgangsstoffe ist, umso stärker ist die Base. Die Base-Konstante K_B ist also umso größer, je stärker die Base ist.

Ist der Anteil der un-dissoziierten Base größer – das Gleichgewicht liegt also stärker auf der Seite der Edukte, dann wird K_B kleiner als 1. Solche Basen sind schwach. Je kleiner K_B ist, umso schwächer ist die Base.

Betrachtet man die obige Base-Reaktion aus der umgekehrten Richtung:



dann berechnen wir auf diesem Weg den $K_S [HB^+]$

$$\text{aus } K_c = \frac{c[B] \cdot c[H_2O]}{c[HB^+] \cdot c[OH^-]}$$

$$\text{wird } K_S = \frac{c[B]}{c[HB^+] \cdot c[OH^-]}$$

Diese Säure-Konstante K_S [HB^+] ist genau das Reziproke der obigen Base-Konstante K_B [B] für die Hin-Reaktion. Bei korrespondierenden Säure-Base-Paaren verhalten sich also die Säure- und Base-Konstanten reziprok zueinander.

Das passt auch wieder zu den obigen Regeln, dass eine starke Base immer eine schwache korrespondierende Base bzw. eine schwache Base eine starke korrespondierende hat.

Die Werte für die Säure- bzw. Base-Konstanten sind in der Praxis recht unhandlich. Zum Einen streuen sie in einem großen Bereich und dann werden sie durch große Zehnerpotenzen auch unübersichtlich. In der Praxis hat sich deshalb die Umrechnung in negative Logarithmen durchgesetzt. Der Vorsatz **p** steht für **pondus** (lat.: Kraft, Potenz).

$$pK_S = -\lg K_S$$

bzw.

$$pK_B = -\lg K_B$$

Nun liegen die Zahlenwerte im Bereich zwischen -12 und 25.

Klassifizierung der Stärke einer Säure / Base	pK_S bzw. pK_B	K_S bzw. K_B
sehr stark	$< -1,74$	
stark	$-1,74 - 4,5$	
mittelstark	$4,5 - 9,5$	
schwach	$9,5 - 15,74$	
sehr schwach	$\geq 15,74$	

Solche Zahlen sind deutlich angenehmer. Viele Berechnungen sind auch gleich auf solche p-Werte eingestellt.

Aufgaben:

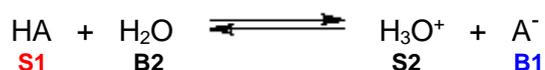
1. Berechnen Sie den pK_S -Wert einer einwertigen Säure, für die in Lösung eine Konzentration der Hydronium-Ionen von $0,00026 \text{ mol/l}$ sowie $0,99974 \text{ mol/l}$ undissoziierte Säure beobachtet wurde! Ordnen Sie diese Säure einer Stärke-orientierten Gruppe zu! (7,17; mittelstark)
2. Eine zweiwertige Säure hat laut Tabellenwerk einen pK_{S1} von 4,75. Berechnen Sie die Säure-Konstante K_S und die Konzentrationen der Hydronium- und Säure-Rest-Ionen beim Vorliegen einer Gleichgewichtskonzentration von 1 mol/l für die undissoziierte Säure! ($1,778 \cdot 10^5 \text{ mol/l}$; $0,00422 \text{ mol/l}$)
3. Berechnen Sie die Gleichgewichts-Konzentrationen aller Ionen und gelösten Moleküle einer $0,1 \text{ M}$ Fluorwasserstoffsäure-Lösung!
($K_S \rightarrow \text{TW}$; $[\text{H}_3\text{O}^+; \text{F}^-]=0,00789 \text{ mol/l}$; $[\text{HF}]=0,0921 \text{ mol/l}$)
4. Ermitteln Sie für $0,1 \text{ M}$ schweflige Säure die Gleichgewichtskonzentrationen aller am Gleichgewicht beteiligten Moleküle! Betrachten Sie zuerst nur die 1. Dissoziations-Stufe! Welche Veränderungen der Molekül-Konzentrationen ergibt sich bei Beachtung der 2. Dissoziations-Stufe? Geben Sie die Veränderung für die Hydronium-Ionen in Prozent an!
($K_{S1+2} \rightarrow \text{TW}$; 1. Stufe: $[\text{H}_3\text{O}^+; \text{HSO}_3^-]=0,02974 \text{ mol/l}$; $[\text{H}_2\text{SO}_3]=0,07026 \text{ mol/l}$; 2. Stufe: $[\text{H}_3\text{O}^+; \text{SO}_3^{2-}]=0,0000433 \text{ mol/l}$; $[\text{HSO}_3^-]=0,02970 \text{ mol/l}$; $0,145\%$)
5. Für eine salpetrige Säure-Lösung ist ein Protolyse-Grad von $0,000253$ bekannt. Berechnen Sie die Gleichgewichts-Konzentrationen aller am TWG beteiligten Stoffe!
($K_S \rightarrow \text{TW}$; $[\text{H}_3\text{O}^+; \text{NO}_2^-]=0,0257 \text{ mol/l}$; $[\text{HNO}_2]=0,0743 \text{ mol/l}$)

Link:

https://youtu.be/yUF_Mpt4ypU (ausführliche Erläuterung zu K_w , K_s , K_B und pH)

<http://www.periodensystem-online.de/index.php?sel=wert&prop=pKs-Werte&show=list&el=&id=acid>
(pKs-Werte diverser Substanzen)

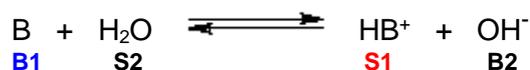
Notieren wir nun noch einmal eine allgemeine Säure-Reaktion:



mit der zugehörigen Säure-Konstante K_S [HA]:

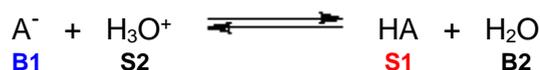
$$K_S = \frac{c[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot c[\text{A}^-]}{c[\text{HA}]} \Rightarrow \frac{\text{B1} \cdot \text{S2}}{\text{S1} \cdot \text{B2}}$$

Desweiteren erinnern wir uns an die allgemeine Base-Reaktion und die dazugehörige Base-Konstante:



$$K_B = \frac{c[\text{HB}^+] \cdot c[\text{OH}^-]}{c[\text{B}]} \Rightarrow \frac{\text{S1} \cdot \text{B2}}{\text{B1} \cdot \text{S2}}$$

Dies entspricht ja exakt der Rück-Reaktion unserer obigen Säure-Reaktion. (Das gekennzeichnete korrespondierende **Säure-Base**-Paar macht es noch mal deutlich.)



$$K_B = \frac{c[\text{HA}]}{c[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot c[\text{A}^-]} \Rightarrow \frac{\text{S1} \cdot \text{B2}}{\text{B1} \cdot \text{S2}}$$

Die ausgegraute Konzentration des Wasser's geht ja jeweils in die Konstante ein, so wie wir das schon weiter vorne besprochen haben.

K_S und K_B stehen in einer Reaktion also im reziproken Verhältnis. Es gilt:

$$K_S = \frac{c[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot c[\text{A}^-]}{c[\text{HA}]} = \frac{1}{K_B} \Rightarrow \frac{\text{B1} \cdot \text{S2}}{\text{S1} \cdot \text{B2}}$$

In einem nächsten Schritt bringen wir die Konstanten gemeinsam auf eine Seite und erhalten:

$$K_S \cdot K_B = \frac{c[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot c[\text{A}^-]}{c[\text{HA}]}$$

Multipliziert man nun die beiden zusammengehörenden Säure- und Base-Konstanten:

$$K_S \cdot K_B = 10^{-14} \frac{\text{mol}^2}{\text{l}^2} = K_W$$

dann erhält man letztendlich:

$$K_S \cdot K_B = c[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot c[\text{OH}^-]$$

Zusammengefasst :

$$K_S \cdot K_B = \frac{c[H_3O^+] \cdot c[A^-]}{c[HA]} \cdot \frac{c[HA] \cdot c[OH^-]}{c[A^-]} = c[H_3O^+] \cdot c[OH^-] = K_W = 10^{-14} \frac{\text{mol}^2}{\text{l}^2}$$

Da sich nun alles nur noch auf die auto-protolytischen Ionen des Wassers bezieht, nennen wir die neue Konstante (eben das Produkt aus K_S und K_B) das **Ionen-Produkt des Wasser's**:

$$K_W = c[H_3O^+] \cdot c[OH^-]$$

Über das Ionen-Produkt des Wassers können wir jederzeit zu einer bekannten Säure-Konstante eines korrespondierenden Säure-Base-Paares die zugehörige Base-Konstante berechnen. Gleiches gilt auch umgekehrt:

$$K_S = \frac{K_W}{K_B} \qquad K_B = \frac{K_W}{K_S}$$

Setzt man die die obigen Gleichungen auf die Ebene der pK_X -Werte (logarithmierten Konstanten), dann gilt:

$$pK_S + pK_B = pK_W = 14$$

Analog zu den Säure- und Base-Exponenten nennen wir pK_W auch den **Wasser-Exponenten**.

Für ein korrespondierendes Säure-Base-Paar können wir bei bekanntem Säure-Exponenten den zugehörigen Base-Exponenten berechnen und umgekehrt:

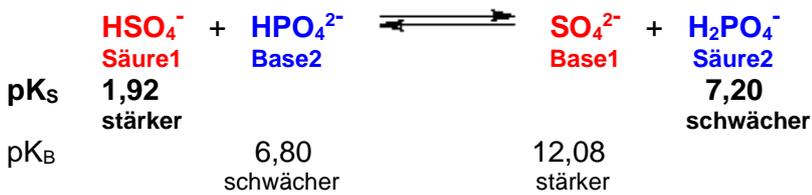
$$pK_S = K_W - pK_B = 14 - pK_B \qquad pK_B = K_w - pK_S = 14 - pK_S$$

Man kann nun die Säuren (und Basen) nach ihrer Säurestärke sortieren. So erhält man die sogenannte **protochemische Reihe**. Die stärkeren Säuren stehen dabei oben in der Reihe, gefolgt immer von jeweils schwächeren. Neben den Säuren sind auch gleich die korrespondierenden Basen mit verzeichnet. Bei ihnen verläuft die Sortierung zwangsläufig genau anders herum – den Zusammenhang haben wir ja schon weiter oben festgestellt. Je stärker eine Säure ist, umso schwächer ist die korrespondierende Base.

pK _s	K _s	Säure	korr. Base	K _B	pK _B
		sehr stark			
-11		HI	I ⁻		25
-10		HClO ₄	ClO ₄ ⁻		24
-7		HCl	Cl ⁻		21
-3		H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻		17
		stark	sehr schwach		
-1,74		H ₃ O ⁺	H ₂ O		15,74
-1,32		HNO ₃	NO ₃ ⁻		15,32
1,81		H ₂ SO ₃	HSO ₃ ⁻		12,19
1,92		HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻		12,08
2,12		H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻		11,88
3,14		HF	F ⁻		10,86
3,75		HCOOH	HCOO ⁻		10,25
		mittelstark	schwach		
4,75		CH ₃ COOH	CH ₃ COO ⁻		9,25
4,85		[Al(H ₂ O) ₆] ³⁺	[Al(OH)(H ₂ O) ₅] ²⁺		9,15
6,52		H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻		7,48
6,92		H ₂ S	HS ⁻		7,08
7,04		HSO ₃ ⁻	SO ₃ ²⁻		6,96
7,20		H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻		6,80
9,25		NH ₄ ⁺	NH ₃		4,75
		schwach	mittelstark		
10,40		HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻		3,60
12,36		HPO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻		1,64
13,00		HS ⁻	S ²⁻		1,00
		sehr schw.	stark		
15,74		H ₂ O	OH ⁻		-1,74
24		OH ⁻	O ²⁻		-10
			sehr stark		

Es gilt: Reagiert in einem System eine Säure, die weiter oben steht mit einer Base, die weiter unten in der protochemischen Reihe zu finden ist, dann liegt das Gleichgewicht auf der rechten Seite (der Seite der Reaktions-Produkte). Die MWG-Konstante K_c ist dann größer als 1. Ist dagegen die Säure schwächer und die Base lt. pK_S stärker, dann ist $K_c < 1$ und das Gleichgewicht liegt auf der Seite der Edukte.

Schauen wir uns dazu ein Beispiel an. Ein Hydrogensulfat und ein Hydrogenphosphat liegen in einer Lösung vor.



nach Regel: Säure1 stärker als Säure2 zu Base2, also Gleichgewicht zu Produkten verschoben:

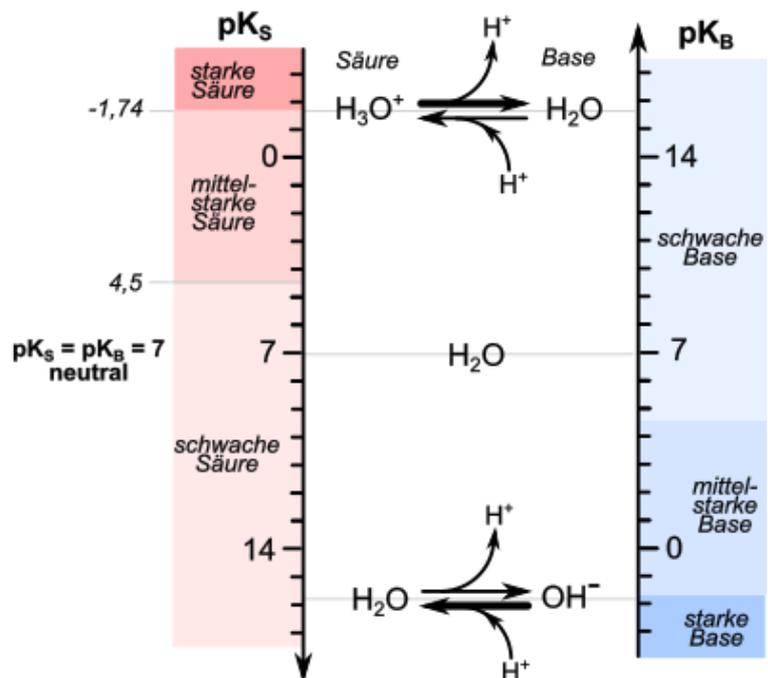


Nachweis über Berechnung K_c :

$$K_c = \frac{K_S [\text{HSO}_4^-]}{K_S [\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$

$$K_c = \frac{1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}}{6,3 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}} = 1,9 \cdot 10^5$$

Da die Gleichgewichts-Konstante viel größer als 1 ist (Zähler im MWG größer als Nenner), ist das Gleichgewicht eindeutig hin zur Seite der Produkte verlagert.



Achtung! Hier teilweise Dopplungen!

Sucht man nach den Ursachen für die unterschiedliche Säure- bzw. Base-Stärke, dann müssen diese sicher im Atom-Bau und / oder den Bindungen zu suchen sein.

Faktoren, die die Säure- bzw. Base-Stärke beeinflussen:



Zum Teil ist es sehr schwer die Stärke von Säuren und Basen auf einzelne Faktoren aufzubrechen. Jede Komponente kann unterschiedlich stark wirken. In der Praxis ist es das gemeinschaftliche Wirken aller Faktoren, welche die Stärke der Säure / Base bestimmen.

Bindung muss polar sein

Charakteristikum für die Polarisierung der Bindung kann aus der

Elektronegativität

abgeleitet werden. Je größer die Elektronegativität (EN), umso stärker kann der Bindungs-Partner die Bindung zu sich ziehen und zur Stabilisierung seiner Elektronen-Konfiguration benutzen.

Letztendlich ist die Differenz zwischen den Elektronegativitäten beider Bindungs-Elemente entscheidend. Je größer die Differenz, umso polarer ist die Bindung. Eine Differenz bis 0,5 wird als geringfügig betrachtet und die Bindung als praktisch unpolare Atom-Bindung verstanden. Wasserstoff-Atome in solchen Bindungen können nicht abgespalten werden. Es ergibt sich so keine Säure-Stärke. Größere EN-Differenzen bis 1,7 zeigen einer polarisierte Bindung (→ polare Atom-Bindung; Atom-Bindung mit teilweisen Ionen-Charakter) an. Bei diesen Bindungen ist Wasserstoff als Proton abspaltbar. Somit ergibt sich eine gewisse Säure-Stärke. Echte Ionen-Bindungen haben eine EN-Differenz von über 1,7. Der Wasserstoff ist hier so weit polarisiert, dass Ionen (also für Wasserstoff ein Proton) vorliegen. Zwar liegt jetzt ein Proton vor, aber die Bindung ist sehr stark.

Die Stärke der Bindung ist eine weitere Komponente der Säure-Stärke. Je schwächer die Bindung, umso leichter kann das Proton abgespalten werden.

Für die Bindungs-Stärke spielt neben der Art der Bindung auch der

Atom-Radius

des Bindungs-Partner von Wasserstoff eine Rolle.

Betrachtet man nur den Bindungs-Partner für das abspaltbare Proton – also den Bindungs-Partner für den Wasserstoff – dann kann man feststellen, dass innerhalb einer Gruppe (des Periodensystems) die Säure-Stärke zunimmt, je schwerer das Element ist.

schwache Bindungen führen zu einer erleichterten Abspaltung der Protonen

bei "Tendenz" meinen wir die Säurestärke K_s , diese verläuft beim pK_s entgegengesetzt

Periode	Element	Säure	pK_s	Tendenz
2	F	HF	3,17	Ein rotes Dreieck, das nach unten zeigt, was die Tendenz der Säurestärke in einer Gruppe anzeigt.
3	Cl	HCl	-7	
4	Br	HBr	-9	
5	I	HI	-11	

Innerhalb einer Periode mit steigender Gruppen-Nummer können wir eine zunehmende Säure-Stärke beobachten.

Besonders für die Elemente der rechten oberen Ecke im PSE gilt das sehr ausgeprägt.

Haupt-Gruppe	Element	Säure	pK _s	Tendenz
IV	C	CH ₄		
V	N	NH ₃	23	
VI	O	H ₂ O	15,7	
VII	F	HF	3,14	

Für die Base-Stärke gilt entsprechend, dass schwerere Elemente mit einer geringeren Base-Stärke korrelieren.

Betrachten wir organische Stoffe, dann hängt die Säure-Stärke auch vom

Hybridisierungs-Zustand

der Kohlenstoff-Atome ab, die Wasserstoff-Ionen abspalten könnten.

Für die klassische Einfach-Bindung (also die sp³-Hybridisierung) ist die Möglichkeit der Protonen-Abspaltung sehr gering. Das entspricht einer sehr geringen Säure-Stärke.

Bei der sp²-Hybridisierung (in Doppel-Bindungen) verzeichnen wir eine etwas größere und bei der sp-Hybridisierung (bei Dreifach-Bindungen) die größte – aber trotzdem noch geringe – Säure-Stärke.

Vor allem funktionelle Gruppen bringen dann die Fähigkeit mit ins Molekül Protonen abzuspalten bzw. aufzunehmen.

Auch Substituenten oder weitere funktionelle Gruppen in der Nähe verändern die Säure-Stärke. Dabei geht von ihnen ein

Induktiver Effekt

aus. Je dichter z.B. elektrophile Substituenten und umso elektrophiler sie sind, umso stärker ist ihr Einfluss auf die Säure-Stärke. Die betrachtete funktionelle Gruppe kann das Proton besser abspalten, weil die verbleibende negative Ladung besser stabilisiert wird.

Hybridisierungs-Zustand	Stoff (Bsp.)	Formel	pK _s	Tendenz
sp ³	Ethan	H ₃ C–CH ₃		
sp ²	Ethen	H ₂ C=CH ₂		
sp	Ethin	HC≡CH		

	Effekt	Formel	pK _s	Tendenz
		$\begin{array}{ccccccc} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & & & \\ & & & & & & \\ \text{H} & - \text{C} & - \text{C} & - \text{C} & - \text{O} & - \text{H} & \\ & & & & & & \\ & \text{H} & \text{H} & \text{H} & & & \end{array}$		
		$\begin{array}{ccccccc} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & & & \\ & & & & & & \\ \text{H} & - \text{C} & - \text{C} & - \text{C} & - \text{O} & - \text{H} & \\ & & & & & & \\ & \text{H} & \text{Br} & \text{H} & & & \end{array}$		
		$\begin{array}{ccccccc} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & & & \\ & & & & & & \\ \text{H} & - \text{C} & - \text{C} & - \text{C} & - \text{O} & - \text{H} & \\ & & & & & & \\ & \text{H} & \text{Cl} & \text{H} & & & \end{array}$		
		$\begin{array}{ccccccc} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & & & \\ & & & & & & \\ \text{H} & - \text{C} & - \text{C} & - \text{C} & - \text{O} & - \text{H} & \\ & & & & & & \\ & \text{H} & \text{F} & \text{H} & & & \end{array}$		

Interessant ist die Abhängigkeit der Säure-Stärke von der Anzahl der im Molekül vorhandenen Sauerstoff-Atome.

Die über Doppel-Bindungen verbundenen Sauer-

Anzahl O in Molek.	Name	Formel	pK _s	Tendenz
1	Hypochlorsäure	HClO	7,52	
2	Chlorige Säure	HClO ₂	1,97	
3	Chlorsäure	HClO ₃	-2,7	
4	Perchlorsäure	HClO ₄	-10	

stoff-Atome haben einen recht starken Elektronen-ziehenden Effekt. Es ergibt sich ein induktiver Effekt auf die abspaltbaren Wasserstoff-Atome in der Verbindung. Je mehr doppelgebundener Sauerstoff im Molekül vorhanden ist, umso stärker ist die Säure, weil eben die Protonen leicht abgespalten werden können.

Ein weiterer Effekt ergibt sich aus der

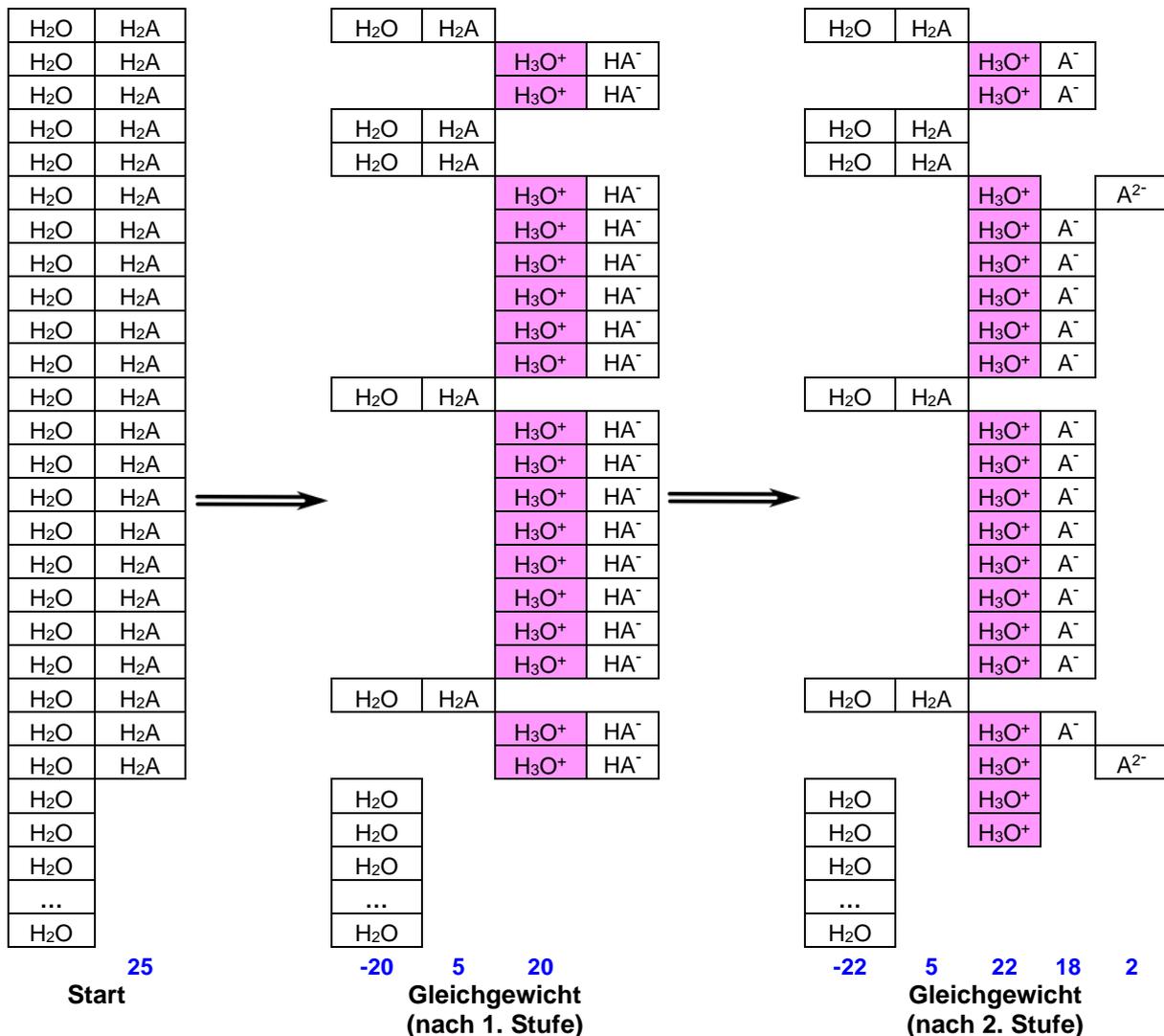
Elektronen-Delokalisation

Werden mesomere Zustände stabilisiert, dann ist i.A. auch die Säure stärker.

funktionelle Gruppe	Stoff	pK _s	Tendenz
Hydroxyl-Gruppe	CH ₃ -CH ₂ OH		
Carbonyl-Gruppe	CH ₃ -CHO		
Carboxyl-Gruppe	CH ₃ -COOH	4,75	

Aufgaben:

1. Ein Mitschüler hat das folgende Stapel-Modell für das besprochene Modell angeboten. Beurteilen Sie die Darstellung auf ihre Richtigkeit! Wenn das Modell so ok ist, dann erläutern Sie, warum die Veränderungen so machbar sind! Wenn Fehler enthalten sind, dann berichtigen Sie diese begründet!



2. Erstellen Sie ein Stapel-Diagramm auf kleinkariertem Papier für den Fall einer zweistufigen Protolyse mit den Protolyse-Graden 0,9 und 0,05! für die gehobene Anspruchsebene:

3. Erstellen Sie ein Stapel-Modell für eine dreistufige Protolyse (z.B. Phosphorsäure) mit angenommenen Protolyse-Graden von 80%, 50% und 20%!

Ladungs-Bilanz in Säure-Base-Systemen



Grundsätzlich gilt, dass in einer Lösung die Menge der positiven Ladungs-Träger genau so groß ist, wie die der negativen.

$$n[X^+] = n[X^-] \quad \text{bzw.} \quad c[X^+] = c[X^-]$$

In einer sauren Lösung kommen zwei Gleichgewichte zum Tragen:

$$K_W = c[H_3O^+] \cdot c[OH^-] \quad \text{sowie} \quad K_S = \frac{c[H_3O^+] \cdot c[A^-]}{c[AH]}$$

Somit ergibt sich:

$$c[H_3O^+] = c[OH^-] + c[A^-]$$

Wenn man eine Base-Reaktion so notiert:

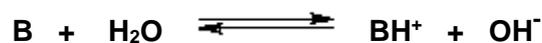


dann gilt auch hier die gleiche Berechnungs-Formel für die Ladungs-Bilanz. Die Base-Konstante hätte dabei die Gleichung:

$$K_B = \frac{c[HA] \cdot c[OH^-]}{c[A^-]}$$

Aufgaben:

1. Erstellen Sie die Ladungs-Bilanz für unsere klassische Base-Gleichung:



2.

3.

Protolyse-Grad und das OSTWALDSche Verdünnungs-Gesetz



Die Stärke einer Säure wird maßgeblich von ihrer Fähigkeit Protonen abzuspalten bestimmt. Uns interessiert deshalb auch, wieviele Moleküle der Säure Protonen abgegeben haben bzw. dissoziiert sind. Der **Protolyse-Grad** α ist genau dieses Maß. Er gibt den Anteil der Moleküle an, die ein Proton abgespalten haben. Als Bezugs-Größe wird die Ausgangs-Anzahl verwendet.



$$\alpha = \frac{c[\text{A}^-]}{c_0[\text{HA}]} \quad \text{oder auch:} \quad \alpha = \frac{c[\text{H}^+]}{c_0[\text{HA}]} \quad (\text{besonders für einprotonige Säuren})$$

Eine Darstellung über die BRÖNSTEDSche Säure-Theorie ändert nichts:



$$\alpha = \frac{c[\text{A}^-]}{c_0[\text{HA}]} \quad \text{oder auch:} \quad \alpha = \frac{c[\text{H}_3\text{O}^+]}{c_0[\text{HA}]} \quad (\text{für einprotonige Säuren})$$

Der Protolyse-Grad α wird dann einen maximalen Wert – genau 1 – einnehmen, wenn alle Moleküle reagiert haben. Die Protolyse bzw. Dissoziation ist dann vollständig erfolgt. Hat keine Abgabe vom Protonen stattgefunden, dann ist $\alpha = 0$.

Bei starken Säuren oder Basen kann man von einer vollständigen Dissoziation ausgehen, so dass der Protolyse-Grad bei diesen Stoffen mit 1 angesetzt werden kann. Größer als 1 kann der Protolyse-Grad aber niemals werden. Gerade bei sehr starken Säure kann es aber wegen Ungenauigkeiten bei der pH-Wert-Messung zu scheinbar höheren Werten kommen. Der Protolyse-Grad ist dann entsprechend zu korrigieren.

Genau so können wir auch den Protolyse-Grad für Basen ableiten:



$$\alpha = \frac{c[\text{B}^+]}{c_0[\text{BOH}]} \quad \text{oder auch:} \quad \alpha = \frac{c[\text{OH}^-]}{c_0[\text{BOH}]} \quad (\text{für einprotonige Basen})$$

Kommen wir wieder zu den Säuren zurück. Betrachtet man das Massenwirkungs-Gesetz für:



dann gilt für K_S :

$$K_S = \frac{c[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot c[\text{A}^-]}{c[\text{HA}]}$$

Hier hinein kann man den Protolyse-Grad α mit einarbeiten:

$$c[\text{H}_3\text{O}^+] = c[\text{A}^-] = \alpha \cdot c_0[\text{HA}]$$

sowie:

$$c[\text{HA}] = c_0[\text{HA}] - c[\text{A}^-] = c_0[\text{HA}] - \alpha \cdot c_0[\text{HA}] = c_0[\text{HA}] \cdot (1 - \alpha)$$

ergibt dann:

$$K_S = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot c_0[HA]$$

Für eine Base lautet die Formel:

$$K_B = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot c_0[BOH]$$

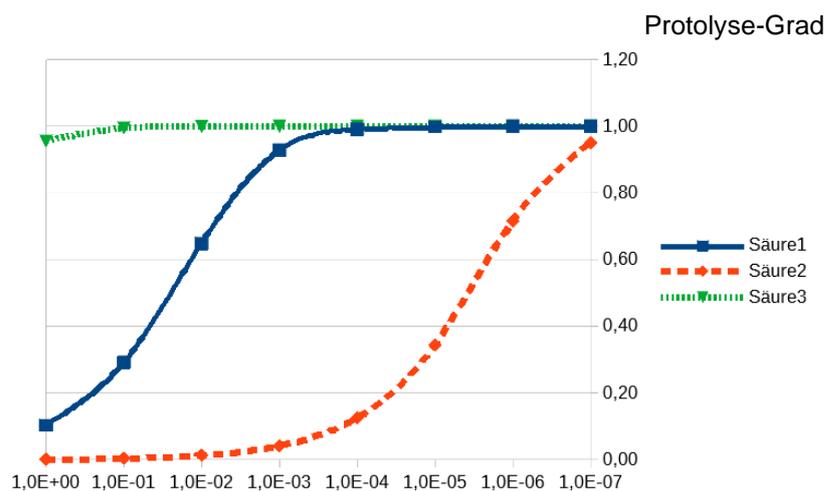
Diese beiden Ausdrücke werden auch als OSTWALDsches Verdünnungs-Gesetz bezeichnet. Wilhelm OSTWALD (1853 – 1932) hatte beobachtet, dass mit steigender Verdünnung die Protolyse immer stärker zunimmt. Bei sehr großer Verdünnung liegen alle Säuren / Basen vollständig protolytisiert / dissoziiert vor. Ihr Protolyse-Grad ist dann praktisch 1.

Also je kleiner c_0 , umso größer wird der Protolyse-Grad. Weiterhin gilt: Je stärker die Säure (großer K_S) bei angenommen gleicher Ausgangs-Konzentration, umso stärker dissoziiert sie, was eine Annäherung an den Wert 1 für α bedeutet.

Daraus können wir nun schließen, dass Säuren immer stärker dissoziieren, je stärker sie verdünnt werden.

Wenn der Quotient aus der Säure-Konstante K_S und Ausgangs-Konzentration c_0 größer als 10 ist, dann ergibt sich ein Protolyse-Grad von mehr als 0,9 (entspricht > 90 % Dissoziation).

Ist dagegen der Quotient kleiner als 0,01, dann ist der Protolyse-Grad unter 0,1 – also unter 10 %.



x-Achse (logarithmisch und umgekehrt!) Ausgangs-Konzentration

Säure1: Hydrosulfat; $pK_S = 1,81$; $K_S = 1,2 \cdot 10^{-2}$

Säure2: Essigsäure (CH_3COOH); $pK_S = 4,75$; $K_S = 1,8 \cdot 10^{-5}$

Säure3: Salpetersäure; $pK_S = -1,32$; $K_S = 2,1 \cdot 10^{+1}$

Berechnung des Protolyse-Grad's

geg.: K_S, c_0

ges.: α

Lsg.:

$$\frac{K_S}{c_0} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha}$$

$$K_S \cdot (1-\alpha) = \alpha^2 \cdot c_0$$

$$K_S - K_S \cdot \alpha = \alpha^2 \cdot c_0$$

$$0 = \alpha^2 \cdot c_0 + \alpha \cdot K_S - K_S$$

$$0 = \alpha^2 + \alpha \cdot \frac{K_S}{c_0} - \frac{K_S}{c_0}$$

$$\alpha_{1,2} = -\frac{K_S}{2 \cdot c_0} \mp \sqrt{\left(\frac{K_S}{2 \cdot c_0}\right)^2 + \frac{K_S}{c_0}}$$

Eine weitere Berechnung des Protolyse-Grades ist aus dem MWG und dem Konzentrations-Ansatz heraus möglich:

$$K_S = \frac{c[H_3O^+] \cdot c[A^-]}{c[AH]} \quad \text{mit:} \quad c[A^-] + c[AH] = c_0[AH]$$

$$K_S = \dots$$

$$\text{Assoziations-Grad } \alpha' \quad \alpha' = 1 - \alpha = \frac{c[AH]}{c_0[AH]}$$

Der Assoziations-Grad gibt den relativen Anteil nicht-dissoziierter Teilchen an. Es gilt:

$$\alpha + \alpha' = 1 .$$

Das ergibt dann:

$$\alpha = \frac{K_S}{c[H_3O^+] + K_S}$$

Man erkennt, dass der Protolyse-Grad einer Säure (mit bekannter Säure-Konstante) nur vom pH-Wert abhängig ist. Der exakte Zusammenhang ist:

$$c[H_3O^+] = K_S \cdot \frac{1-\alpha}{\alpha} \quad \text{was zu} \quad pH = pK_S + \lg \frac{\alpha}{1-\alpha} \quad \text{führt.}$$

Die folgenden Aussagen fassen die Zusammenhänge noch einmal besonders zusammen:
X steht hier für die Säure AH oder die Base BOH

- für sehr starke Säuren / Basen gilt:
wenn der Quotient $K_X / c_0 > 100$ ist, dann ist der Protolyse-Grad = 1
- für mittelstarke bis starke Säuren / Basen gilt:
wenn der Quotient K_X / c_0 im Bereich zwischen 0,01 und 100 liegt, dann berechnet sich α nach folgender Formel:

$$\alpha = \frac{-K_S + \sqrt{K_S^2 + 4 K_S \cdot c_0[X]}}{2 \cdot c_0[X]}$$

- für mittelstarke bis sehr schwache ($pK_X > 4$) Säuren / Basen gilt:
wenn der Quotient $K_X / c_0 < 0,01$ ist, dann ist der Protolyse-Grad so klein, dass man ihn in der Berechnung $1 - \alpha$ vernachlässigen kann, es gilt dann annähernd:

$$K_S = \alpha^2 \cdot c_0[X] \quad \text{sowie:} \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_S}{c_0[X]}}$$

BJERRUM / HÄGG-Diagramme



BJERRUM / HÄGG-Diagramme sind eine gute Möglichkeit, die Zusammenhänge zwischen dem pH-Wert und den Ionen-Konzentrationen von Hydronium- und Hydroxid-Ionen, sowie diversen Reaktionen abzubilden (s.a. später → Exkurs: BJERRUM / HÄGG-Diagramme).

Das Diagramm zeigt den Zusammenhang zwischen der Konzentration der Wasserstoff- bzw. Hydronium-Ionen sowie der Hydroxid-Ionen vom pH-Wert.

Sachlich ist natürlich der pH-Wert von der Konzentration der Hydronium-Ionen abhängig.

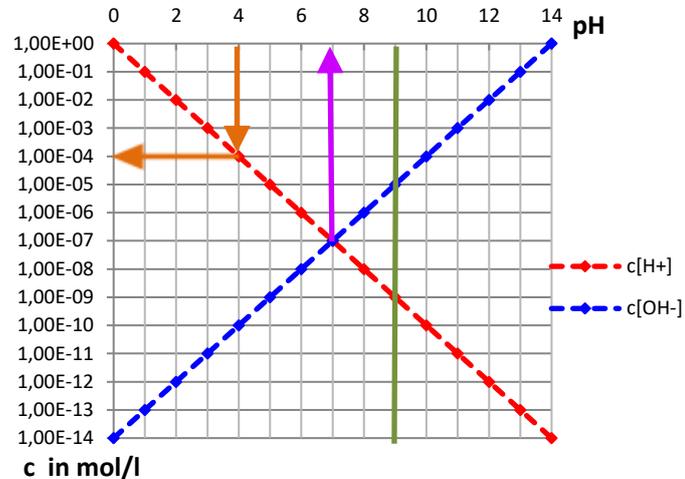
Die Abszisse (y-Achse) ist logarithmisch skaliert um zum Einen den großen Werte-Bereich abzudecken, als auch eine lineare Darstellung des Zusammenhang's zu ermöglichen. Die Hydronium-Ionen-Linie (**rot** gestrichelt) zeigt die Veränderung der Konzentration der Hydronium-Ionen bei verschiedenen pH-Werten.

Für einen pH-Wert von 4 (**orange** Pfeile) können wir eine Hydronium-Ionen-Konzentration von $1,0 \cdot 10^{-4}$ (= 0,000'1) mol / l ablesen.

Die Hydroxid-Ionen werden über die Hydroxid-Ionen-Linie (**blau** gestrichelt) analog behandelt.

Benötigt man für einen pH-Wert die Konzentration von Hydronium- und Hydroxid-Ionen, dann kann man z.B. der grünen Linie folgen und an den Schnittpunkten mit den Ionen-Linien auf der Konzentrations-Achse ablesen. Praktisch, wie bei den orangenen Pfeilen schon gezeigt.

Am Kreuzungs-Punkt beider Ionen-Linien sind die Ionen-Konzentrationen gleich groß. Sie gleichen sich aus, was wir als Neutralisation verstehen. Der zugehörige pH-Wert (hier für Wasser gleich 7) ist auf der pH-Achse ablesbar (**violetter** Pfeil)



Aufgaben:

1. Welche Ionen-Konzentration finden wir für $\text{pH}=9$?
2. Bestimmen Sie den pH-Wert für eine Konzentration von $0,000'01$ mol / l an Hydroxid-Ionen! Erläutern Sie Ihr Vorgehen!

für die gehobene Anspruchsebene:

3. Ein Mitschüler behauptet, dass er eine Lösung mit $0,001$ M Hydronium-Ionen und eine mit $0,000'1$ M Hydroxid-Ionen (jeweils 30 ml) gemischt hat und dadurch eine Neutralisation erreicht hat. Setzen Sie sich unter Verwendung des obigen Diagramm's mit der Behauptung auseinander!
4. Ließe sich auch ein BJERRUM / HÄGG-Diagramm mit dem pOH-Wert konstruieren? Wenn JA, dann stellen Sie es kurz vor! Wenn NEIN, dann erläutern Sie, warum dies nicht geht!

6.1.1.9. Protolyse von Salzen

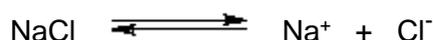


Löst man verschiedene Salze, dann erwartet man eigentlich immer neutrale Lösungen. Dies ist aber ein Fehl-Glaube. Das Problem, was hier auftritt, ist die unterschiedliche Weiter-Reaktion der gelösten (dissoziierten) Ionen mit Wasser. Diese ist für schwache und starke Säuren / Basen eben unterschiedlich.

Neutrale Lösungen ergeben sich nur dann, wenn beide Ionen (der Dissoziation) gleich bzw. ähnlich starken Basen / Säuren entstammen.

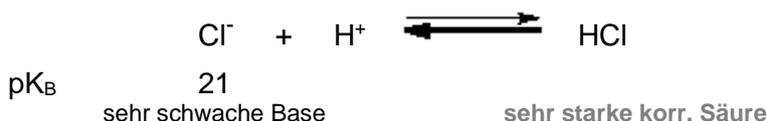
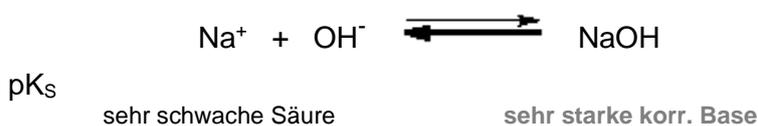
Salze, die in wässriger Lösung neutral reagieren

Beispiele (Salze starker Säuren und Basen): Natriumchlorid (NaCl); Kaliumbromid (KBr); Natriumnitrat (NaNO₃); Natriumchlorat (NaClO₄)



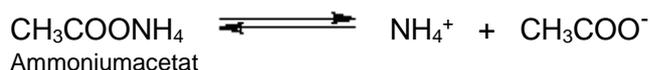
Das Natrium- und das Chlorid-Ion sind jeweils eine sehr schwache Säure bzw. Base. Ihre korrespondierenden Basen bzw. Säuren sind dementsprechend sehr stark.

Von den Salz-Ionen geht also kaum eine Tendenz zur Protolyse aus:

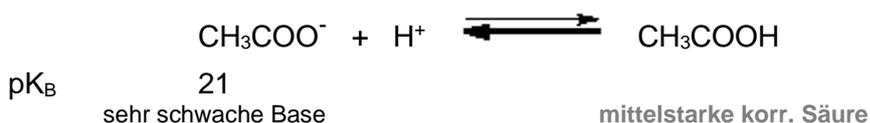
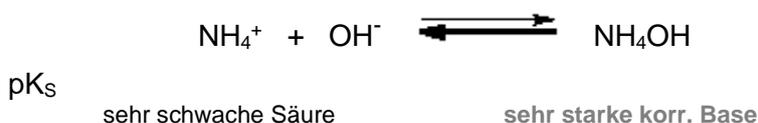


Somit sind die Gleichgewichte deutlich in Richtung Edukte (dissoziierte Ionen) verschoben.

Beispiele (Salze schwacher Säuren und Basen): Ammoniumacetat (CH₃COONH₄); Ammoniumcarbonat ((NH₄)₂CO₃); Ammoniumcyanid (NH₄CN); Aluminiumacetat (Al(CH₃COO)₃)



Bei den Salzen aus schwachen Säuren und Basen sind die aquatisierten Ionen jeweils recht starke Basen bzw. Säuren. Die pK_S bzw. pK_B-Werte sind fast gleich und haben somit einen gleichgroßen Einfluß auf die Auto-Protolyse des Wasser. Die Effekte heben sich praktisch auf.



Der Charakter der Lösung wird nur noch durch die Auto-Protolyse des Wassers bestimmt und damit finden wir eine neutrale Lösung (pH = 7).

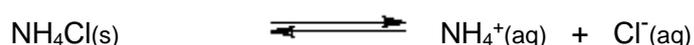
Salze, die in wässriger Lösung sauer reagieren

In der Literatur werden solche Salze auch als Salze mit schwach sauer reagierenden Kationen bezeichnet.

Es handelt sich bei sauer reagierenden Salzen um die Reaktionsprodukte starker Säuren mit schwachen Basen.

Beispiele: Ammoniumchlorid (NH₄Cl), Eisen(III)-chlorid (FeCl₃), Aluminiumchlorid (AlCl₃), Kaliumhydrogensulfat (KHSO₄), Zinkchlorid (ZnCl₂); Ammoniumsulfat ((NH₄)₂SO₄)

Die Salze zerfallen / dissoziieren in Wasser in die Baserest- und Säurerest-Ionen:



Die aquatisierten Ionen können nun weiter / dabei mit dem Wasser in den üblichen BROENSTEDT-Reaktionen weiterreagieren.

Wie stark die einzelnen Reaktionen ablaufen, bzw. auf welche Seite die Gleichgewichte verschoben sind lässt sich aus dem pK_s ableiten, bzw. durch diesen charakterisiert.



pK_s: 9,25 → **schwach basisch**

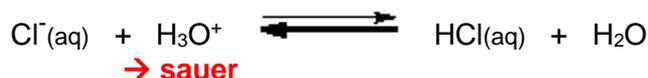
Das Gleichgewicht ist also deutlich zur Seite der Edukte (Ausgangsstoffe) verschoben:



Für das Chlorid-Ion kennen wir die Gleichung: (meist in der umgekehrten Form aufgeschrieben)



pK_s:



Die Bildung der Hydronium-Ionen ist somit bevorzugt, was den sauren Charakter dieses Salzes ausmacht (pH < 7).

Salze, die in wässriger Lösung basisch reagieren

Man spricht auch von Salzen mit schwach basisch reagierenden Anionen.

Es handelt sich bei diesen Salzen im Prinzip um Salze einer starken Base mit einer schwachen Säure.

Beispiele: Natriumacetat (CH₃COONa), Natriumcarbonat (Soda) Na₂CO₃, Kaliumcarbonat (K₂CO₃); Kaliumcyanid (KCN)



Die dissoziierten Ionen reagieren wie folgt weiter:



pK_S:

Das Gleichgewicht ist vollständig auf die Seite der Edukte verschoben. Es werden also keine Wasserstoff-Ionen gebildet, sondern eher verbraucht.

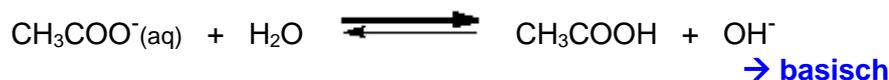
Wenn das Acetat-Ion mit Wasser weiterreagiert:



pK_B: 9,35

pK_S: 4,65

dann müssen wir hier eine Gleichgewichts-Verlagerung zu den Produkten verzeichnen.



Die Essigsäure als schwache Säure dissoziiert eben deutlich weniger.

Somit lässt sich zusammenfassen: Die Natrium-Ionen sind in der hydratisierten Form eine sehr schwache Säure und haben keinen Einfluß auf den Charakter der Lösung. Bei den Acetat-Ionen handelt es sich dagegen um eine stärkere Base.

Praktisch ist also die Bildung von Hydroxid-Ionen bevorteilt. Die Lösung von Natriumacetat ist somit basisch (pH > 7).

Aufgaben:

1. Prüfen Sie, ob die folgenden Salze bzw. Ionen-Kombinationen sauer, basisch oder neutral reagieren!

- | | | |
|------------------------------------|---|---|
| a) NaBr | b) CH ₃ COONa | c) HCOOK |
| d) CaSO ₄ | e) NH ₄ ⁺ + SO ₄ ²⁻ | f) NH ₄ ⁺ + HSO ₄ ⁻ |
| g) Na ₂ CO ₃ | h) KH ₂ PO ₄ | i) Na ₂ HPO ₄ |

2. In ein Salat-Dressing aus Essig (und Öl) soll noch etwas (Koch-)Salz hinzugegeben werden. Besteht hier eine Gefahr durch eventuell gebildete Chlorwasserstoff-Säure? Analysieren Sie den Sachverhalt und ziehen Sie entsprechende Schlüsse!

3. Was ändert sich, wenn statt des Essig im Dressing (von Aufgabe 2) Zitronensäure als Basis verwendet wird?

Relative Stärke von BRÖNSTED-Säure-Base-Paaren

	korrespondierende		
	Säure	Base	
stärker als H_3O^+	HClO_4	ClO_4^-	sehr schwach
	HCl	Cl^-	
	H_2SO_4	HSO_4^-	
sehr stark	H_3O^+	H_2O	sehr schwach
	HNO_3	NO_3^-	
	HClO_3	ClO_3^-	
stark	H_2SO_3	HSO_3^-	schwach
	HSO_4^-	SO_4^{2-}	
	H_3PO_4	H_2PO_4^-	
	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	
	HNO_2	NO_2^-	
	HF	F^-	
	H_2CO_3	HCO_3^-	
mittelstark	$\text{CH}_3\text{-COOH}$	$\text{CH}_3\text{-COO}^-$	mittelstark
	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	
	HSO_3^-	SO_3^{2-}	
	H_2S	HS^-	
	H_2PO_4^-	HPO_4^{2-}	
	HClO	ClO^-	
schwach	NH_4^+	NH_3	stark
	H_4SiO_4	H_3SiO_4^-	
	HCO_3^-	CO_3^{2-}	
	H_2O_2	HO_2^-	
	HS^-	S^{2-}	
	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	
sehr schwach	$[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$	$[\text{Na}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]$	sehr stark
	H_2O	OH^-	
			stärker als OH^-
	NH_3	NH_2^-	
	OH^-	O^{2-}	

Daten-Q: /19, S. 204f/

6.1.1.10. kombinierte Säure-Base-Gleichgewichte

Allgemein gilt:



daraus ergibt sich die Gleichgewichts-Konstante:

$$K = \frac{c[\text{A}^-] \cdot c[\text{HB}]}{c[\text{HA}] \cdot c[\text{B}^-]}$$

Die Gleichgewichts-Konstante K kann aus den bekannten Säure-Konstanten berechnet werden. Für das 1. korrespondierende Säure-Base-Paar ergibt sich:



$$K_{S1} = \frac{c[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot c[\text{A}^-]}{c[\text{HA}]}$$

Analog für das 2. korrespondierende S-B-Paar:



$$K_{S2} = \frac{c[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot c[\text{B}^-]}{c[\text{HB}]}$$

Der Quotient aus beiden Säure-Konstanten ergibt K:

$$\frac{\frac{c[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot c[\text{A}^-]}{c[\text{HA}]}}{\frac{c[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot c[\text{A}^-]}{c[\text{HA}]}} = \frac{c[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot c[\text{A}^-] \cdot c[\text{HB}]}{c[\text{HA}] \cdot c[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot c[\text{B}^-]} = \frac{c[\text{A}^-] \cdot c[\text{HB}]}{c[\text{HA}] \cdot c[\text{B}^-]} = \frac{K_{S1}}{K_{S2}} = K$$

oder für die Exponenten-Ausdrücke:

$$pK = pK_{S1} - pK_{S2}$$

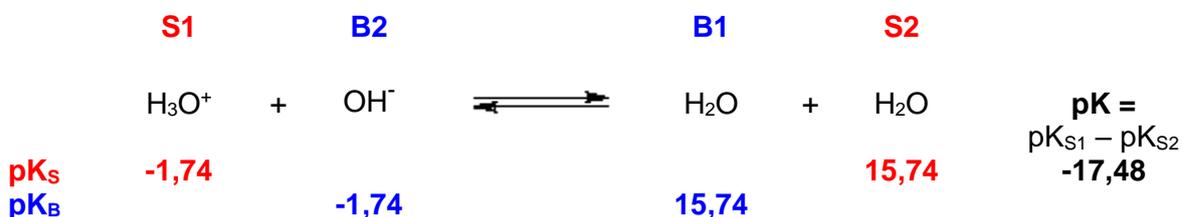
Ist nun pK gleich 0, dann liegen beiden Seiten des Gleichgewicht's gleichberechtigt nebeneinander vor. Dabei wird immer von einer stöchiometrisch gleichen Ausgangsstoff-Menge ausgegangen.

Sollte pK kleiner als 0 sein, dann liegt das Gleichgewicht auf der Seite Reaktions-Produkte (also rechte Seite der Gleichgewichts-Gleichung). Der pK_{S2} ist also größer, was bedeutet, dass diese Säure schwächer ist.

Als dritte Möglichkeit kann pK größer als 0 sein. Nun liegt das Gleichgewicht auf der Seite der Ausgangsstoffe.

Das Gleichgewicht liegt also umso stärker auf der Reaktions-Produkte-Seite, je stärker die Säuren und Basen auf der linken Seite sind.

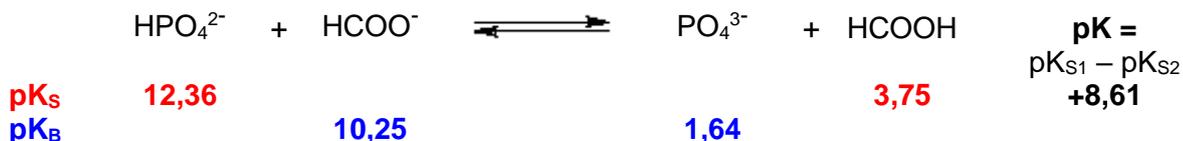
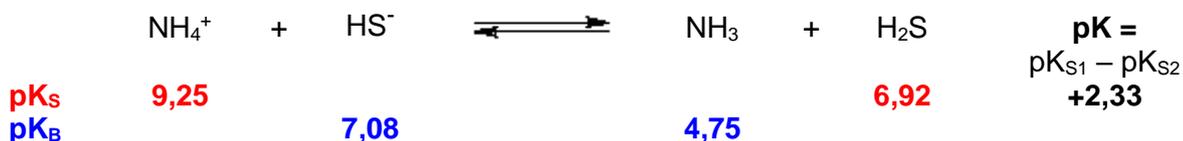
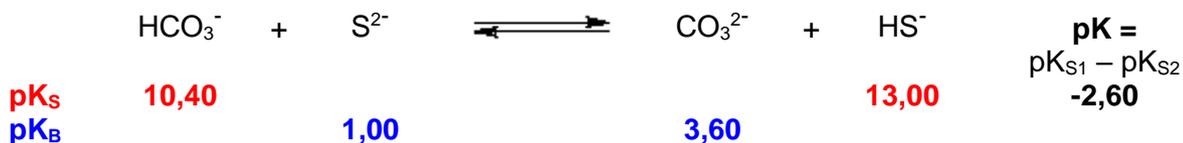
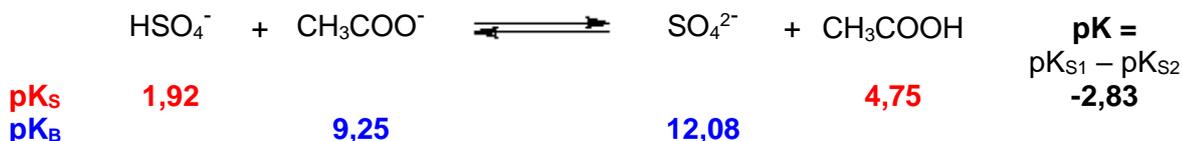
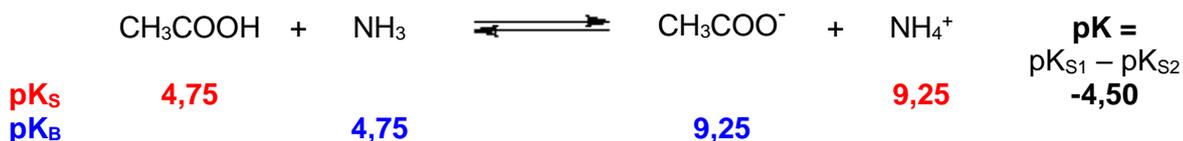
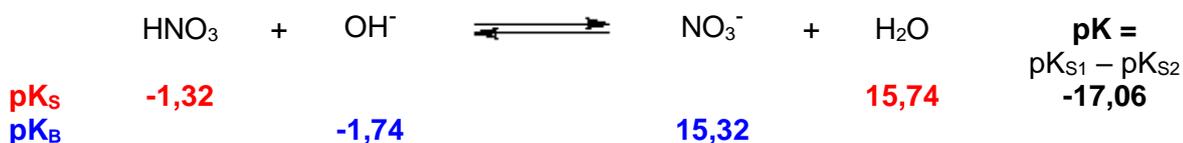
Die folgenden Beispiele sind so geordnet, dass die Gleichgewichte immer mehr zu den Ausgangsstoffen hin verschoben sind.



Für eben die Neutralisation kennen wir aus Erfahrung die Lage des Gleichgewicht's. Die Ausgangsstoff-Seite kann praktisch vernachlässigt werden.



Weitere Beispiele für die angesprochene Reihung sind:



Beim letzten Beispiel (Hydrogenphosphat mit Formiat) ist die Ausgangsstoff-Seite sehr stark bevorteilt.



6.1.2. der pH-Wert



In sauren Lösungen kann man für die Hydronium-Ionen Konzentrationen von 10^{-7} bis hoch zu 10^0 mol/l messen. Bei Basen liegen die Konzentrationen der Hydronium-Ionen im Bereich zwischen 10^{-7} und 10^{-14} mol/l. Solche Zahlen sind sehr unhandlich und intuitiv wenig vorstellbar. Zur Vereinfachung der Beschreibung von sauren, neutralen und basischen Lösungen wird heute fast ausschließlich der pH-Wert genutzt. Seine Zahlen variieren üblicherweise zwischen 0 und 14. Mit einem pH-Wert von 7 beschreiben wir neutrale Lösungen. Saure Lösungen haben einen pH-Wert zwischen 0 und 7. Lösungen mit einem pH-Wert im Bereich von 7 bis 14 werden als basisch bezeichnet.

Der pH-Wert ist eine direkte Umschreibung der Konzentration der Hydronium-Ionen. Die Berechnungs-Formel lautet:

$$pH = -\log_{10} c[H_3O^+] \quad \text{oder auch:} \quad pH = -\lg c[H_3O^+]$$

Gemeint ist hier die Gleichgewichts-Konzentration der Hydronium-Ionen. Schließlich geht die "Säure-Stärke" nur von den, wirklich in Lösung vorliegenden Hydronium-Ionen, aus.

Definition(en): pH-Wert

Der pH-Wert (pondus Hydrogenius = Kraft des Wasserstoffs) ist der negative dekadische Logarithmus der Aktivität (ersatzweise / näherungsweise: Konzentration) der Wasserstoff-Ionen (Hydronium-Ionen).

Die Berechnung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration erfolgt über die Umkehrfunktion:

$$c[H_3O^+] = 10^{-pH}$$

Versuch: pH-Wert-Verfolgung beim Auflösen von Brause-Tabletten

Durchführung:

- Versuch kann gut mit einem Daten-Logger / Meßwert-Erfassungssystem / geeigneten Taschenrechner verfolgt werden
- eine pH-Elektrode wird in 50 ml Wasser (in einem hohen Becherglas oder einem ERLLENMEYER-Kolben) getaucht bis der angezeigte pH-Wert stabil ist
- 3 Brause-Tabletten (ev. grob zerbrochen) in das Gefäß geben und den pH-Wert bis zum Ende der Reaktion verfolgen

Aufgaben:

1. Informieren Sie sich, was der Logarithmus überhaupt ist! Wofür lässt er sich sonst noch einsetzen bzw. wofür wird es noch gebraucht?
2. Lesen Sie ev. in der Bedienungsanleitung zu Ihrem Taschenrechner nach, wie man damit den (dekadischen) Logarithmus berechnet!
3. Stellen Sie eine Tastenfolge zusammen, mit der Sie den negativen dekadischen Logarithmus von einer gegebenen Zahl berechnen können!
4. Berechnen Sie die zugehörigen pH-Werte!

a) 0,001 mol/l	b) 0,000'000'1 mol/l	c) $1,0 \cdot 10^{-12}$ mol/l
d) 0,0745 mol/l	e) 0,2 M	f) $3,5 \cdot 10^{-6}$ M
5. Übernehmen Sie die Tabelle und berechnen Sie die fehlenden Werte in der Tabelle!

c[H ₃ O ⁺] [mol/l]	pH	Anzahl Hydro-nium-Ionen in einem Liter	Stoffmenge der Hydronium-Ionen pro Liter [mol]	Verhältnis nichtdisso-zierter zu dissozierter Wasser-Moleküle
	7,0			
$1,0 \cdot 10^{-5}$				
			0,0068	
		100'000'000		
$2,0 \cdot 10^{-8}$				
	12,4			
				1 : 1'000'000'000
			$4,5 \cdot 10^{-9}$	

Konzentration der Protonen [mol/l]	pH-Wert	Interpretation / Umschreibung	Farbe des Universal-Indikators	pOH-Wert
$10^0 = 1$	0	extrem sauer		14
$10^{-1} = 0,1$	1	stark sauer		13
$10^{-2} = 0,01$	2	stark sauer		12
$10^{-3} = 0,001$	3	mäßig sauer		11
$10^{-4} = 0,000'1$	4	mäßig sauer		10
$10^{-5} = 0,000'001$	5	schwach sauer		9
$10^{-6} = 0,000'000'1$	6	schwach sauer		8
$10^{-7} = \dots$	7	neutral	grün	7
10^{-8}	8	schwach basisch		6
10^{-9}	9	schwach basisch		5
10^{-10}	10	mäßig basisch		4
10^{-11}	11	mäßig basisch		3
10^{-12}	12	stark basisch		2
10^{-13}	13	stark basisch		1
10^{-14}	14	extrem basisch		0

Aufgaben:

- 1. Skizzieren Sie sich eine pH-Skala vertikal (von oben nach unten)! Tragen Sie in diese Skala die Stoffe aus der Säure/Base-Tabelle (vorherige Seite) ein! Bei pH-Bereichen verwenden Sie den Mittelwert!***

Herstellung von Rotkohl-Saft als einfacher Säure-Base-Indikator

Hinweise:

Säuren und Basen sind im Allgemeinen ätzend!

Materialien / Geräte:

frischer Rotkohl, Kochtopf, Filter mit Papier-Filter (z.B. Kaffee-Maschinen-Filter mit Kaffee-Filtertüten)

Durchführung / Ablauf:

- Rotkohl fein schneiden
- mit Wasser einige Minuten aufkochen und dann abkühlen lassen
- den Sud dekantieren und dann filtern
- im Kühlschrank lagern

Prüfen des pH-Wertes von Haushaltschemikalien und Lebensmitteln mit Rotkohl-Saft

Hinweise:

Säuren und Basen sind im Allgemeinen ätzend! Haushaltschemikalien enthalten häufig recht große Konzentrationen solcher Stoffe! Auf die Prüfung von Haushaltschemikalien, die als ätzend oder gefährlich beschriftet sind, sollte unbedingt verzichtet werden!

Materialien / Geräte:

Rotkohl-Saft, kleine Gläser (für Lebensmittel) oder Plaste-Flaschen (für Haushaltschemikalien, aber zur Sicherheit keine Trink-Flaschen benutzen!!! Am besten sind klare und gründlich ausgespülte Flaschen von Kosmetika geeignet!)

gut geeignete Probe-Materialien: Essig, Leitungswasser, Abwasch-Wasser, (verdünnte) Lösungen von Waschmitteln und Reinigungs-Mitteln, Milch, Mineral-Wasser, Limonade, Cola, Zitronensaft, Soda-Lösung, Backpulver-Lösung

Durchführung / Ablauf:

- Probe rund 1 cm hoch in ein Glas füllen
- ein bis zwei Tee-Löffel Rotkohlsaft dazugeben
- anhand der verfügbaren Farbtafeln pH-Wert bestimmen (es kommt auf den Farbton an, nicht auf die Farbintensität)

Mit wieviel Wasser muss man verdünnen, um den pH-Wert um eine Stufe zu verändern?

Versuch: Konzentrations-Abhängigkeit des pH-Wertes

Durchführung:

- gegeben ist ein bekanntes Volumen einer Salzsäure-Lösung (kleines Volumen, gerade ausreichend für pH-Elektrode)
- durch Zutropfen von Wasser (aus einer Bürette) wird die Wassermenge bestimmt, die zu Veränderung des pH-Wertes um eine Stufe notwendig ist
- Wiederholung für nächste Stufe



ev. mit Berechnung in einem Kalkulations-Programm:
$$pH = -\lg \frac{10^{-pH[HCl]}}{1-V[H_2O]}$$

6.1.2.1. Ableitung des pH-Wertes über das Massenwirkungs-Gesetz



Ableitung der Säure-Stärke aus dem Massenwirkungs-Gesetz



$$K_S = K_C \cdot c[\text{H}_2\text{O}] = \frac{c[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot c[\text{A}^-]}{c[\text{HA}]}$$

$$pK_S = -\lg \frac{K_S}{\text{mol/l}}$$

Ableitung der Base-Stärke aus dem Massenwirkungs-Gesetz



$$K_B = K_C \cdot c[\text{H}_2\text{O}] = \frac{c[\text{HB}^+] \cdot c[\text{OH}^-]}{c[\text{B}]}$$

$$pK_B = -\lg \frac{K_B}{\text{mol/l}}$$

pK _S	K _S	pK _B	K _B	Stärke der Säure	Stärke der Base	
≤ 0	> 1	≥ 14	< 10 ⁻¹⁴	sehr stark	sehr schwach	
0 – 4	0 – 10 ⁻⁴	10 – 14	10 ⁻¹⁰ – 10 ⁻¹⁴	mittelstark	mittelschwach	
4 – 10	10 ⁻⁴ – 10 ⁻¹⁰	4 – 10	10 ⁻⁴ – 10 ⁻¹⁰	schwach	schwach	
10 – 14	10 ⁻¹⁰ – 10 ⁻¹⁴	0 – 4	0 – 10 ⁻⁴	mittelschwach	mittelstark	
≥ 14	< 10 ⁻¹⁴	≤ 0	> 1	sehr schwach	sehr stark	

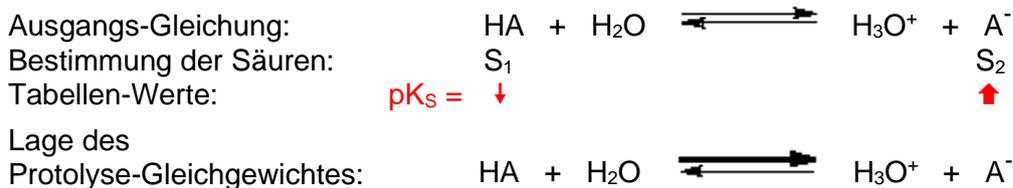
je größer der pK_X-Wert bzw. je kleiner der K_X-Wert, um so schwächer ist der Charakter X ausgeprägt, mit anderen Worten, umso seltener / weniger läuft die Zersetzung (Protolyse) von X ab

für ein korrespondierendes Säure-Base-Paar gilt:

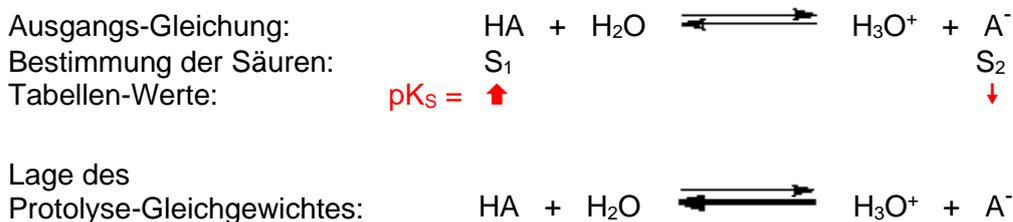
$$pK_S[\text{HA}] + pK_B[\text{A}^-] = 14$$

Vorhersage des Protolyse-Gleichgewichtes

starke Säure:

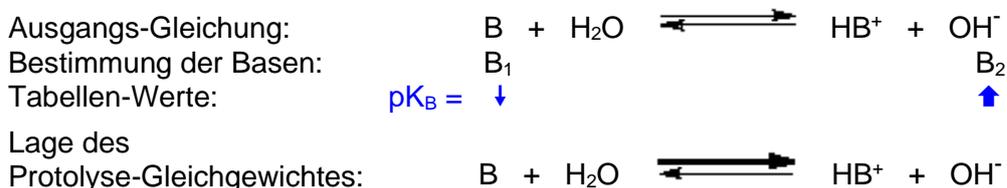


schwache Säure:

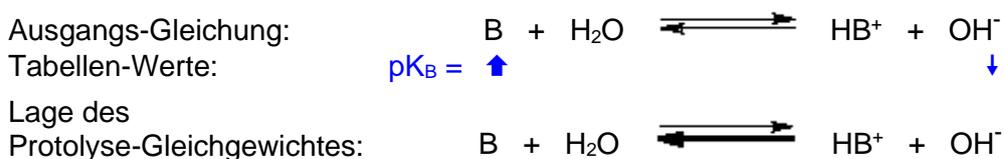


je größer die Differenz ($\Delta \text{pK}_S = |\text{pK}_{S1} - \text{pK}_{S2}|$) zwischen den pK_S -Werten, umso ausgeprägter ist die Verschiebung des Gleichgewichtes

starke Base:



schwache Base:



Aufgaben:

1. Ermitteln Sie die pK_S und pK_B -Werte für:

- | | |
|-----------------------------------|--|
| a) Chlorwasserstoff / Chlorid-Ion | b) Ammoniak / Ammonium-Ion |
| c) Sulfat / Hydrogensulfat | d) Wasserstoff / Hydronium-Ion |
| e) Wasser / Hydroxid-Ion | f) Hydrogenphosphat / Dihydrogenphosphat |

2. Sagen Sie die Lage für die Gleichgewichte der folgenden Protolysen / Säure-Base-Paare voraus!

- | | |
|-----------------------------------|---|
| a) Chlorwasserstoff / Chlorid-Ion | b) Ammoniak / Ammonium-Ion |
| c) Autoprotolyse des Wasser | d) Reaktion von Ethansäure mit Ammoniak |
| e) Hydrogenphosphat mit Formiat | f) Dihydrogenphosphat mit Chlorat |

Materialien zur Vorbereitung (z.B. für flipped classroom)	
	pH Skala
	[Phet – Interactive Simulations] *****
	Aufgaben siehe weiter unten
	[] *
	[] ⌚ min *

Aufgaben zur Phet-Simulation "pH Skala":

1. Erstellen Sie sich ein Dokument in der Text-Verarbeitung Ihrer Wahl und benennen Sie es "pH-Skala—Ihr Name"! Erstellen Sie sich auch eine Mappe in der Tabellen-Kalkulation Ihrer Wahl mit dem gleichen Namen! Dokumentieren Sie die Arbeits-Schritte usw. in den beiden Dateien!
2. Erledigen Sie die folgenden Aufgaben im Programmteil "Makro"!
 - a) Befüllen ein leeres Gefäß mit exakt 1 Liter Wasser! Tropfen Sie in ungefähr 10 Schritten Batteriesäure dazu! Dokumentieren Sie die zugesetzte Menge und den pH-Wert der Lösung! Stellen Sie die exakte Konzentration gegen den pH-Wert in einem geeigneten Diagramm dar!
 - b) Machen Sie ein vergleichendes Simulations-Experiment mit Orangensaft!
 - c) Interpretieren Sie die beiden Diagramme!
3. Erledigen Sie die folgenden Aufgaben im Programmteil "meine Lösung"!
 - a) Gehen Sie zuerst einmal die pH-Werte Stufen-weise (jeweils um 1 erhöht durch) und beobachten Sie die Verteilung der H_3O^+ und OH^- Ionen! Im Folgenden sollen für alle pH-Werte von 14 bis 0 (stufig: 1,0) die Teilchenzahlen in der Simulations-Anzeige (rote und blaue Punkte) erfasst werden. Entwickeln Sie ein Verfahren, wie Sie die großen (unübersichtlichen) Teilchenzahlen immer jeweils abschätzen können! Nutzen Sie auch einfache statistische Methoden zur Verbesserung der Abschätzung! Zählbare Teilchen-Anzahlen der Simulations-Anzeige können Sie auch exakt übernehmen! (Sie können mit / an Bildschirm-"Ausdrucken" arbeiten.) Nehmen Sie die Teilchen-Zahlen der Simulations-Anzeige für die pH-Werte von 14 bis 0 in 1,0-Schritten auf! Stellen Sie die Beobachtungen graphisch dar!
 - b) Stellen Sie sich den Molekül-Zähler ein! Gehen Sie von pH=0 nach pH=14 die Stufen in 0,5er Schritte durch und notieren Sie sich die Teilchenzahlen für die Wasser-Moleküle, die Hydroxid- und Hydronium-Ionen! Stellen Sie die Teilchen-Anzahlen (exakt Konzentrationen) in einem geeigneten Diagramm dar!
4. Erledigen Sie die folgenden Aufgaben im Programmteil "Mikro"!
 - a) Probieren Sie die Bedienung der Simulation aus!
 - b) Erstellen Sie, ausgehend von einem leeren Gefäß, eine Batteriesäure-Lösung mit einem pH-Wert von 2,0! Welche Volumen haben Sie eingesetzt?
 - c) Schaffen Sie es, ausgehend von einem leeren Gefäß eine Batteriesäure-Lösung mit einem pH von 3 und 4 herzustellen? Wenn Ja, beschreiben Sie Ihr Verfahren, wenn NEIN, dann erläutern Sie, warum das nicht geht!

6.1.2.2. der pOH-Wert



Die Betrachtungen vom pH-Wert lassen sich analog auch für das Hydroxid-Ion machen. Der abgeleitete Wert heißt pOH-Wert.

$$pOH = -\log_{10} c[OH^-] \quad \text{oder auch:} \quad pOH = -\lg c[OH^-]$$

$$c[OH^-] = 10^{-pOH}$$

Zwischen pH- und pOH-Wert gibt es die einfache Beziehung:

$$pK_W = 14 = pH + pOH$$

da beide Ionen-Konzentrationen über die Autoprotolyse des Wassers und damit dem KW dieses Gleichgewichtes zusammenhängen.

Definition(en): pOH-Wert

Der pOH-Wert ist der negative dekadische Logarithmus der Aktivität (ersatzweise: Konzentration) der Hydroxid-Ionen.

im reinen Wasser ist der pOH-Wert = 7

pOH > 7 → sauer

pOH < 7 → basisch

pOH = 7 → neutral

Aufgaben:

1. Berechnen Sie die zugehörigen pOH-Werte!

a) 0,001 mol/l

b) 0,000.000.1 mol/l

c) $1,0 \cdot 10^{-12}$ mol/l

d) 0,0745 mol/l

e) 0,2 mol/l

f) $3,5 \cdot 10^{-6}$ mol/l

2. Vergleichen Sie diese mit den pH-Werten, die Sie weiter vorn berechnet haben!

3. Berechnen Sie im Kopf die fehlenden Werte!

pOH		2,5	7			0,5	
pH	4			6,5	2,25		-1

4. Berechnen Sie den pOH- und den pH-Wert einer gesättigten Calciumhydroxid-Lösung!

6.1.2.3. Berechnung des pH-Wertes von (sehr) starken Säuren



Es gilt grundsätzlich das Massenwirkungsgesetz:

$$K_c = \frac{c[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot c[\text{A}^-]}{c[\text{HA}] \cdot c[\text{H}_2\text{O}]}$$

für starke Säuren sind mögliche Vereinfachungen:

- die Säure [HA] ist vollständig protonisiert und damit deren Einfluss auf das Gleichgewicht vernachlässigbar
- die Konzentration der Hydronium-Ionen im Gleichgewicht $\approx c[\text{H}_3\text{O}^+]$ entspricht praktisch der Ausgangs-Konzentration der Säure ${}_0c[\text{HA}]$
- Hydronium-Ionen aus der Auto-Protolyse des Wasser werden vernachlässigt

Somit gelten auch die folgenden Aussagen (lt. Vereinfachungen):

$$c[\text{HA}] \xrightarrow{\text{lim}} 0 \quad c[\text{H}_3\text{O}^+] = {}_0c[\text{HA}]$$

somit hat die Konzentration der undissoziierten Säure praktisch keinen Einfluss im MWG (der Faktor entfällt):

$$K_c = \frac{c[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot c[\text{A}^-]}{c[\text{H}_2\text{O}]}$$

Das geht auch deshalb, weil die Konzentration des Wasser's ja praktisch unendlich (für das Gleichgewicht) ist. Übrig bleibt – bei Einbeziehung der Wasser-Konzentration in die Konstante:

$$K_W = c[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot c[\text{OH}^-]$$

die Wasserkonstante / das Ionen-Produkt des Wasser's.
Weiterhin gilt allgemein die Ladungs-Bilanz und:

$$c[\text{H}_3\text{O}^+] = c[\text{A}^-] + c[\text{OH}^-] \quad K_W = c[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot c[\text{OH}^-]$$

unter Nutzung der obigen Annahme:

$$c[\text{H}_3\text{O}^+] \approx {}_0c[\text{HA}] + c[\text{OH}^-] = {}_0c[\text{HA}] + \frac{K_W}{c[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

umgestellt nach der Konzentration der Hydronium-Ionen entsteht die quadratische Gleichung:

$$0 = c[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - {}_0c[\text{HA}] \cdot c[\text{H}_3\text{O}^+] - K_W$$

mit der p/q-Lösungs-Formel ergibt sich:

$$c[H_3O^+] \approx \sqrt{K_W + \frac{{}_0c[HA]^2}{4}} + \frac{{}_0c[HA]}{2}$$

bei normal-großen Konzentration ($c > 10^{-6}$ mol/l) ist das Ionen-Produkt vernachlässigbar:

$$c[H_3O^+] \approx \sqrt{\frac{{}_0c[HA]^2}{4}} + \frac{{}_0c[HA]}{2} = {}_0c[HA]$$

führen zur (vereinfachten) Berechnungs-Formel:

$$pH = -\lg \frac{{}_0c[HA]}{\text{mol/l}}$$

Beispiele für starke Säuren:

Perchlorsäure HClO_4 ; Iodwasserstoffsäure HI ; Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure) HCl ; Salpetersäure HNO_3 ; Schwefelsäure H_2SO_4 ;

Aufgaben:

1. Leiten Sie aus dem MWG die spezielle Berechnungs-Formel für den pH-Wert der starken Säuren ab!

2. Berechnen Sie die pH-Werte für die folgenden starken Säuren!

- | | | |
|-------------------------------|----------------------------|----------------------------------|
| a) 0,02 mol / l Schwefelsäure | b) 1,5 mol / l Salzsäure | c) 0,25 mol / l HNO_3 |
| d) 4 mol / l Salpetersäure | e) 1,0 mol / l HI | f) 0,1 M H_2SO_4 |

3. Berechnen Sie den pH-Wert!

- Ausgangs-Konzentration 0,05 mol / l Schwefelsäure
- 1,0 mol / l Salzsäure im Gleichgewicht
- 0,5 mol / l Hydronium-Ionen in einer stabilen Salpetersäure-Lösung

Liegen in einer Lösung sowohl eine sehr starke und eine schwächere Säure vor, dann braucht man für die Berechnung des pH-Wertes nur die starke Säure beachten. Die Protolyse der schwächeren Säure wird nach dem Prinzip von LE CHATELIER auf die Seite der undissoziierten Säure gedrängt.

Häufig kann man deshalb auch bei mehrprotonigen Säuren die 2. oder 3. Dissoziations-Stufe vernachlässigen.

Bei der Schwefelsäure mit den $\text{pK}_{\text{S}1} = -3$ und $\text{pK}_{\text{S}2} = 1,9$ – also beide Dissoziations-Stufen deutlich im Bereich der starken Säuren – geht das nicht. Hier muss das Ganze für **2** Protonen berechnet werden.

Nun ist die Konzentration der Hydronium-Ionen (Protonen) doppelt so groß, wie die Ausgangs-Konzentration der Säure.

$$c[H^+] = \mathbf{2} c[HA]$$

daraus ergibt sich:

$$pH = -\lg(\mathbf{2} \cdot c[HA])$$

6.1.2.4. Berechnung des pH-Wertes von starken Basen



praktisch gleicher Ansatz, wie bei starken Säuren
zu beachten ist, dass nicht der pH-Wert sondern (nur) der pOH-Wert berechnet wird
es ist noch eine Umrechnung in den pH-Wert notwendig ($pH = 14 - pOH$)

mögliche Vereinfachungen:

- die Base [B] ist vollständig aufgelöst (und die Hydroxid-Ionen protonisiert) und damit deren Einfluss auf das Gleichgewicht vernachlässigbar
- die Konzentration der Hydroxid-Ionen im Gleichgewicht ${}_c[OH^-]$ entspricht praktisch der Ausgangs-Konzentration der Base ${}_0c[B]$
- zusätzliche Hydroxid-Ionen aus der Auto-Protolyse des Wasser werden vernachlässigt

führen zur (vereinfachten) Berechnungs-Formel:

$$pOH = -\lg \frac{{}_0c [B]}{mol/l} \quad \text{und dann nachfolgend} \quad pH = 14 - pOH$$

ODER gleich / direkt:

$$pH = 14 + \lg \frac{{}_0c [B]}{mol/l}$$

Beispiele für starke Basen:

Natriumhydroxid (Natronlauge) NaOH; Kaliumhydroxid (Kalilauge) KOH;

Aufgaben:

1. Berechnen Sie die pH-Werte für die folgenden starken Basen!

- a) 0,02 mol / l Natriumhydroxid b) 1,5 mol / l Kalilauge c) 0,25 mol / l NaOH

2. Berechnen Sie den pH- und den pOH-Wert!

- a) Ausgangs-Konzentration 0,1 mol / l Natronlauge
b) 1,0 mol / l Kaliumhydroxid im Gleichgewicht
c) 0,25 mol / l Hydroxid-Ionen in einer stabilen Kalilauge-Lösung

für die gehobene Anspruchsebene:

3. Leiten Sie aus dem MWG die spezielle Berechnungs-Formel für den pOH-Wert der starken Basen ab! (Orientieren Sie sich an der Ableitung des pH-Wertes bei den (sehr) starken Säuren!)

6.1.2.5. Berechnung des pH-Wertes von schwachen Säuren



als schwache Säure zählen hier alle Säuren mit einem pK_S zwischen 4 und 10
Allgemein wird die Grenz $pK_S=4,5$ angesetzt. Alle Säuren, die einen größeren pK_S -Wert haben, werden als schwächere Säuren betrachtet.

mögliche Vereinfachungen:

- die Säure [HA] ist kaum protonisiert
- die Konzentration der Säure im Gleichgewicht ${}_c[HA]$ entspricht praktisch der Ausgangs-Konzentration der Säure ${}_0c[HA]$
- Hydronium-Ionen aus der Auto-Protolyse des Wasser werden vernachlässigt

führen schrittweise zur (vereinfachten) Berechnungs-Formel für die Säure-Konstante:

$$K_S = \frac{c^2[H_3O^+]}{c[HA]}$$

$$c[HA] \approx {}_0c[HA]$$

$$K_S \approx \frac{c^2[H_3O^+]}{{}_0c[HA]}$$

Diese wird dann nach umgestellt dem Quadrat der Hydronium-Ionen-Konzentration umgestellt:

$$c^2[H_3O^+] \approx K_S \cdot {}_0c[HA]$$

und dann die Wurzel gezogen, um den Quadrat-Ausdruck zu normalisieren:

$$c[H_3O^+] \approx \sqrt{K_S \cdot {}_0c[HA]}$$

Nach Logarithmierung und Negierung (für den Potenzwert) erhalten wir die Berechnungs-Formel für schwache Säuren:

$$pH = \frac{1}{2} (pK_S - \lg \frac{{}_0c[HA]}{\text{mol/l}})$$

Beispiele für schwache Säuren:

Ethansäure (Essigsäure) CH_3COOH ; Schwefelwasserstoffsäure H_2S ; Ammonium-Ion NH_4^+ ; die meisten organischen Säuren;

Liegen in einer Lösung sowohl eine sehr starke und eine schwächere Säure vor, dann braucht man für die Berechnung des pH-Wertes nur die starke Säure beachten (→ [6.1.2.3. Berechnung des pH-Wertes von starken Säuren](#)). Die Protolyse der schwächeren Säure wird nach dem Prinzip von LE CHATELIER noch weiter auf die Seite der undissoziierten Säure gedrängt.

Häufig kann man deshalb bei mehrprotonigen Säuren die 2. oder 3. Dissoziations-Stufe vernachlässigen.

Bei der Schwefelsäure mit den $pK_{S1}=-3$ und $pK_{S2}=1,9$ – also deutlich im Bereich der starken Säuren – geht das nicht. Hier muss das Ganze für **2** Protonen-Übergänge einzeln berechnet werden und diese auch jeweils als starke Säure betrachtet werden (→ [6.1.2.3. Berechnung des pH-Wertes von starken Säuren](#)).

schwache und stark verdünnte Säuren:

Bei verdünnten Säuren, bei denen die Hydronium-Ionen-Konzentration in den Bereich des normalen Wasser's kommt, dann liefert die Einbeziehung der Wasser-Konstante exaktere Ergebnisse:

$$c[H_3O^+] = \sqrt{K_W + K_S \cdot {}_0c[HA] + \frac{K_S^2}{4} - \frac{K_S}{2}} = \sqrt{K_W + K_S \cdot {}_0c[HA]}$$

Aufgaben:

- 1. Wie groß ist der pH-Wert einer 0,05 molaren Lösung von Ameisensäure (Methansäure)? (Ziel-Ergebnis: $\text{pH}=2,54$)**
- 2. Wie kommt man von der K_s -Formel zur pH-Formel? Nutzen Sie die Angaben zu den Logarithmen und den Logarithmen-Gesetzen aus Ihrem Tafelwerk!**
- 3. Berechnen Sie die pH-Werte für die folgenden schwachen Säuren!**
 - 0,02 mol/l Essigsäure
 - 1,5 mol/l Essig
 - 0,25 mol/l H_2S
- 4. Berechnen Sie den pH-Wert!**
 - Ausgangs-Konzentration 0,05 mol / l Schwefelwasserstoffsäure
 - 1,0 mol / l Ammonium-Ionen im Gleichgewicht
 - 0,5 mol/l Hydronium-Ionen in einer stabilen Propansäure-Lösung

6.1.2.6. Berechnung des pH-Wertes von schwachen Basen



als schwache Base zählen hier alle Basen mit einem pK_B zwischen 4 und 10
Allgemein wird die Grenz $pK_B=4,5$ angesetzt. Alle Basen, die einen größeren pK_B -Wert haben, werden als schwächere Basen betrachtet.

praktisch äquivalent zu schwachen Säuren (→ [6.1.2.5. Berechnung des pH-Wertes von schwachen Säuren](#))

mögliche Vereinfachungen:

- die Base [B] ist kaum protonisiert und damit deren Einfluss auf das Gleichgewicht sehr gering
- die Konzentration der Base im Gleichgewicht $_c[B]$ entspricht praktisch der Ausgangskonzentration der Säure ${}_0c[B]$
- Hydroxid-Ionen aus der Auto-Protolyse des Wasser werden vernachlässigt

führen zur (vereinfachten) Berechnungs-Formel:

$$K_B = \frac{c^2[OH^-]}{c[B]}$$

$$pOH = \frac{1}{2} - \left(pK_B - \lg \frac{{}_0c[B]}{\text{mol/l}} \right) \quad \text{und dann nachfolgend} \quad pH = 14 - pOH$$

ODER gleich / direkt:

$$pH = 14 - \frac{1}{2} \left(pK_B - \lg \frac{{}_0c[B]}{\text{mol/l}} \right)$$

ist nur pK_S bekannt, dann verwenden wir $pK_W = 14 = pK_S + pK_B$ zum Umstellen:

$$pH = 14 - \frac{1}{2} \left(14 - pK_S - \lg \frac{{}_0c[B]}{\text{mol/l}} \right)$$

oder vereinfacht: $pH = 7 - \frac{1}{2} \left(pK_S - \lg \frac{{}_0c[B]}{\text{mol/l}} \right)$

Beispiele für schwache Basen:

Acetat-Ion (Essigsäure-Rest) CH_3COO^- ; Hydrogensulfid-Ion HS^- ; Ammoniak NH_3 ; die meisten organischen (Stickstoff-)Basen;

Aufgaben:

1. Berechnen Sie die pH-Werte für die folgenden schwachen Basen!

- a) 0,02 mol / l Acetat b) 3,0 mol / l Ammoniak-Lösung c) 0,5 mol / l NH₃
d) 4 mol / l Hydrogensulfid-Lösung e) 1,0 mol / l einer beliebigen schwachen Base

2. Berechnen Sie den pH-Wert!

- a) Gleichgewichts-Konzentration 0,05 mol / l Essigsäure-Reste
b) 2,0 mol / l Ammoniak im Gleichgewicht
c) 0,35 mol / l Hydroxid-Ionen in einer stabilen Ammoniak-Lösung

für die gehobene Anspruchsebene:

3. Entwickeln Sie eine zur nachfolgenden Formel-Sammlung äquivalente Tabelle für Basen und den pOH-Wert!

Auch bei den Basen bestimmt im Fall, dass zwei Basen in der Lösung vorhanden sind, nur die stärkere Base die pH- bzw. pOH-Berechnungen beachtet werden muss. Die starke Base sorgt mit der stärkeren Freisetzung von Hydroxid-Ionen dafür, dass die Dissoziation (Protolyse) der schwächeren Base weitgehend verhindert wird. Ihr Beitrag zum pH- od. pOH-Wert ist dann vernachlässigbar.

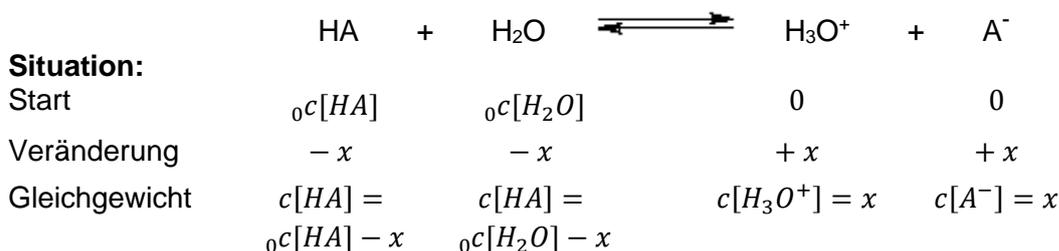
interessante Links:

https://de.wikibooks.org/wiki/Formelsammlung_Chemie/Berechnung_des_pH-Wertes (Ableitungen der pH-Wert-Berechnungen und Betrachtungen zu den Fehlern durch die Näherungen)

6.1.2.7. Berechnung des pH-Wertes aus der Säurekonstante



Wir verwenden hier den klassischen Ansatz für die Berechnung von Gleichgewichten:



Es gilt das Säure-Gleichgewicht:

$$K_S = \frac{c[H_3O^+] \cdot c[A^-]}{c[HA]}$$

Mit den Berechnungs-Hilfen aus dem Gleichgewichts-Ansatz ergibt sich dann:

$$K_S = \frac{x^2}{{}_0c[HA] - x}$$

Wie üblich, stellen wir nach der Gleichgewichts-Konzentration der Hydronium-Ionen – hier ersetzt durch x – um:

$$0 = x^2 + K_S \cdot x - K_S \cdot {}_0c[HA]$$

Über die p/q-Formel zur Lösung solcher quadratischen Gleichungen erhalten wir:

$$x_{1,2} = -\frac{K_S}{2} \mp \sqrt{\left(\frac{K_S}{2}\right)^2 - K_S \cdot {}_0c[HA]}$$

Mit der bekannten Ausgangs-Konzentration der verwendeten Lösung können so x_1 und x_2 berechnet und die gültige Lösung ausgewählt werden.

Der gültige Wert entspricht u.a. der Konzentration der Hydronium-Ionen und lässt sich nun zur Berechnung des pH-Wertes nutzen:

$$x = c[H_3O^+] = c[A^-]$$

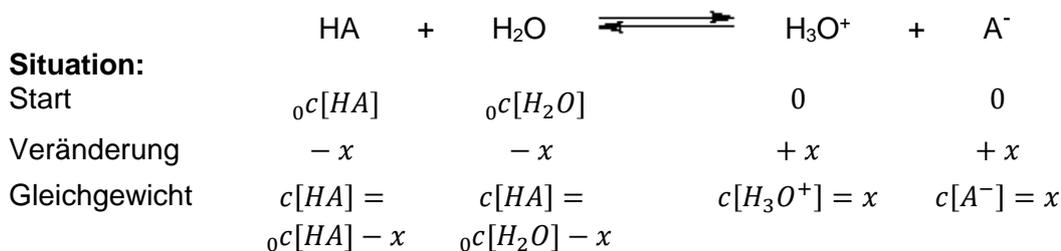
$$pH = -\lg x = -\lg c[H_3O^+]$$

6.1.2.8. Berechnung der Säurekonstante aus dem pH-Wertes



Die Bestimmung einer Säure-Konstante wird üblicherweise mit verdünnten Lösungen durchgeführt. Deren Ausgangs-Konzentration sollte bekannt sein. Man bestimmt dann experimentell in den verdünnten Lösungen den pH-Wert.

Da wir eine Ausgangs-Konzentration sowie indirekt eine Gleichgewichts-Konzentration (über den pH-Wert) haben, verwenden wir den klassischen Ansatz für die Berechnung von Gleichgewichten:



Es gilt grundsätzlich das Säure-Gleichgewicht:

$$K_S = \frac{c[H_3O^+] \cdot c[A^-]}{c[HA]}$$

Mit den Berechnungs-Hilfen aus dem Gleichgewichts-Ansatz ergibt sich dann:

$$K_S = \frac{x^2}{{}_0c[HA] - x}$$

$$x = 10^{-pH} = c[H_3O^+] = c[A^-]$$

Wahrscheinlich würde man jetzt erst die Gleichgewichts-Konzentration berechnen und dann den Wert einsetzen, aber es geht natürlich auch das direkte Einsetzen in den obigen Ausdruck:

$$K_S = \frac{(10^{-pH})^2}{{}_0c[HA] - 10^{-pH}}$$

So auch Dissoziations-Grad (bzw. prozentualer Dissoziation) berechenbar:

$$\alpha = \frac{10^{-pH}}{{}_0c[HA]} \quad \text{bzw.} \quad \alpha_{\%} = \alpha \cdot 100\% = \frac{10^{-pH}}{{}_0c[HA]} \cdot 100\%$$

Formel-Sammlung zur pH-Wert-Berechnungen



Konzentration ohne vorlaufenden Index sind immer Gleichgewichts-Konzentrationen: ${}_0c = c$

	Konzentration	hoch	exakt	sehr gering
Säure-Stärke	Annahmen / Bedingung	$c[H_3O^+] \approx c[A^-]$	Ladungs-Bilanz $c[H_3O^+] = c[A^-] + c[OH^-]$	$c[H_3O^+] \approx c[OH^-]$ Autoprotolyse H ₂ O dominiert $K_W = c[H_3O^+] \cdot c[OH^-]$ $c[H_3O^+] = \sqrt{K_W} = 10^{-7} \text{ mol/l}$
stark	${}_0c[HA] \approx c[A^-]$ $\alpha \approx 1$	$pH = -\lg {}_0c[HA]$	$pH \approx -\lg \left(-\frac{{}_0c[HA]}{2} + \sqrt{\frac{{}_0c[HA]^2}{4} + K_W} \right)$	$pH \approx 7$
exakt	${}_0c[HA] = c[HA] + c[A^-]$ $\alpha = \frac{c[A^-]}{{}_0c[HA]} = \frac{c[A^-]}{c[HA] + c[A^-]}$	$pH \approx -\lg \left(-\frac{K_S}{2} + \sqrt{\frac{K_S^2}{4} + K_S \cdot {}_0c[HA]} \right)$	{große pH-Berechnung} $pH \approx \sqrt{K_W + K_S \cdot {}_0c[HA] + \frac{K_S^2}{4}} - \frac{K_S}{2}$	$pH \approx 7$
schwach	${}_0c[HA] \approx c[HA]$ $\alpha \approx 0$	$pH \approx \frac{pK_S - \lg {}_0c[HA]}{2}$	$pH \approx \frac{-\lg(K_S \cdot {}_0c[HA])}{2}$	$pH \approx 7$

Q + Video-Link: <https://www.youtube.com/watch?v=dRSiSvCkxss>; erw.: dre
weiteres Video: https://www.youtube.com/watch?v=yUF_Mpt4ypU (Einführung)

6.1.2.9. Berechnung des pH-Wertes von Salzen

(wenn nur das Verhalten der verschiedenen Salze in Lösung interessiert, dann kann auch alternativ der Abschnitt → [6.1.1.9. Protolyse von Salzen](#) bearbeitet werden!)



Im Allgemeinen suggerieren wir mit dem Begriff Salz, dass diese in Lösung neutral wären. Für unser klassisches Beispiel Kochsalz (Natriumchlorid) stimmt dies auch so. Bei anderen Salzen kommen wir aber beim Auflösen auf deutlich abweichende pH-Werte.

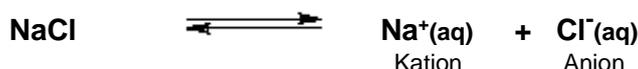
Name	Formel	Konzentration	pH-Wert	
Natriumchlorid	NaCl		7,0	

Aber woher kommen diese abweichende pH-Werte. Wir geben doch keine weiteren Säuren oder Basen hinzu?

6.1.2.9.1. Salze aus Säuren und Basen mit vergleichbarer Stärke

Jedes, der gelösten, Ionen fungiert im Wasser wieder als Säure oder Base. Alle Ionen stellen ja während des Lösens Beziehungen zum Wasser her. Die Ionen sind ja genau so allein, wie sie es auch in der ursprünglichen Säuren- oder Basen-Lösung gewesen wären. Kein Ion "weiss" etwas von den anderen.

Beim Auflösen von Natriumchlorid passiert also noch mehr, als das einfache Zerfallen und Hydratisieren:



Kation und Anion reagieren mit Wasser weiter:

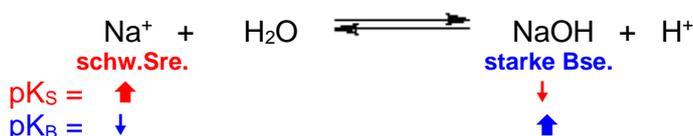


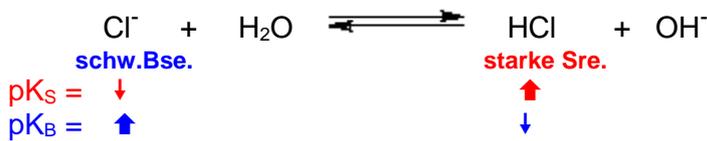
sowie:



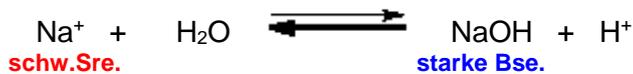
Das Natrium-Ion müsste also den pH-Wert in der Lösung verringern und das Chlorid-Ion ihn vergrößern.

Wir wissen, dass sowohl Natriumhydroxid als auch die Salzsäure starke Basen bzw. Säuren sind. Dementsprechend müssen deren korrespondierenden Säuren / Basen sehr schwach sein.





Daraus können wir die Lage des chemischen Gleichgewichts abschätzen:



und kommen zum Ergebnis, dass sowohl das Natrium-Ion als auch das Chlorid-Ion den pH-Wert nicht beeinflussen.

Ionen, die schwache Säuren bzw. Basen sind – und deren korrespondierenden Basen bzw. Säuren stark sind – verändern den pH-Wert einer Lösung nicht. Sie werden **Begleit-Ionen** (oder Zuschauer-Ionen) genannt. Die Säure-Rest-Ionen starker Säuren, wie auch die Base-Rest-Ionen starker Basen sind solche Begleit-Ionen.

Da beide auch eine ähnliche Stärke aufweisen, erhalten wir eine neutrale Lösung.

Für das Salz (hier Natriumchlorid) einer starken Säure (hier: Salzsäure) und einer starken Base (hier: Natriumhydroxid) ergibt sich für die Lösung ein pH-Wert im neutralen Bereich.

Zusammengestellt ergibt sich also:

Salze starker Basen mit starken Säuren

starke B.	starke S.
neutrales Salz	

In einem HÄGG-Diagramm können wir die Konzentrations-Abhängigkeit vom pH-Wert (– also von der Wasserstoff-Ionen-Konzentration) verfolgen.

Im Diagramm lässt sich auch der pH-Wert der Salz-Lösung ablesen. Dieser entspricht dem Äquivalenz-Punkt im HÄGG-Diagramm.

Äquivalenz-Punkt

Anfangs-Punkt

HÄGG-Diagramm für
(hier: 0,01 M)

In der Praxis gehen wir davon aus, dass die Natrium- und die Chlorid-Ionen gar nicht an Säure-Base-Reaktionen teilnehmen. Wir können sie für Betrachtungen und Berechnungen ignorieren.

Salze schwacher Säuren und Basen

Betrachten wir nun den Fall, dass die ursprünglichen Säuren / Basen beide eher schwach waren. Beispiele hierfür sind: Ammoniumacetat,



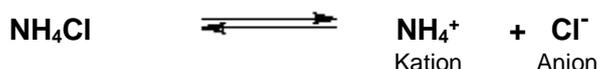
Bei den Salzen aus schwachen Säuren und Basen sind die aquatisierten Ionen jeweils recht starke Basen bzw. Säuren. Die pK_S bzw. pK_B -Werte sind fast gleich und haben somit einen gleichgroßen Einfluß auf die Auto-Protolyse des Wasser. Die Effekte heben sich praktisch auf.

Salze schwacher Basen mit schwachen Säuren

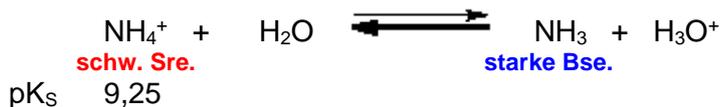
schwache B.	schwache S.
neutrales Salz	

6.1.2.9.2. Salze von Säuren und Basen mit unterschiedlicher Stärke

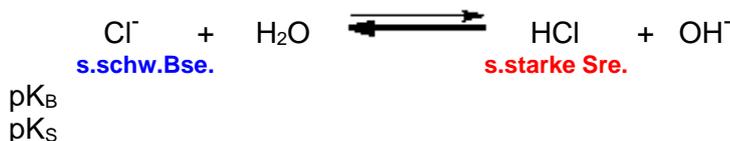
Bei Salzen, wie Ammoniumchlorid, Ammoniumsulfat, Aluminiumchlorid, Eisen(III)-chlorid und Zinkchlorid handelt es sich um die einer schwachen Base und einer starken Säure.



Bei der weiteren Reaktion mit Wasser beobachten wir:



sowie:



Die sehr schwache Base Chlorid können wir vernachlässigen, da die korrespondierende Säure sehr stark ist. Der Einfluss des Chlorid's auf den pH-Wert ist somit nur gering. Es bleibt für die Berechnung die schwache Säure Ammonium-Ion:

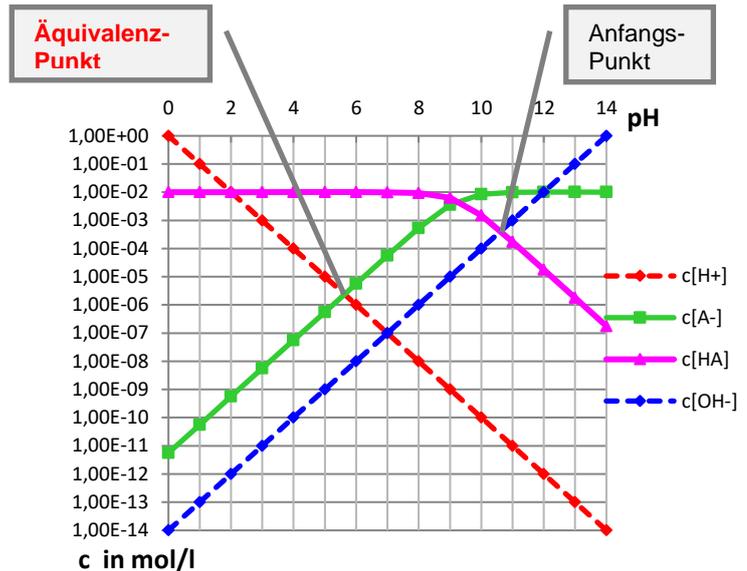
$$pH = \frac{1}{2} \cdot (pK_S[\text{NH}_4^+] - \lg c[\text{NH}_4^+])$$

$$pH = \frac{1}{2} \cdot (9,25 - \lg 0,01)$$

$$pH = \frac{1}{2} \cdot (9,25 + 2)$$

$$pH = 5,6$$

Zur Veranschaulichung in einem HÄGG-Diagramm brauchen wir im Wesentlichen nur die schwache Base verfolgen. Im Diagramm lässt auch der pH-Wert der Salz-Lösung ablesen. Dieser entspricht dem Äquivalenz-Punkt (mit der starken Säure) im HÄGG-Diagramm.

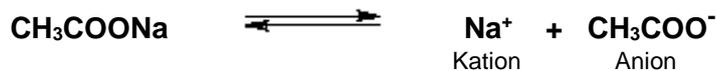


HÄGG-Diagramm für eine schwache Base (hier: 0,01 M Ammoniak)

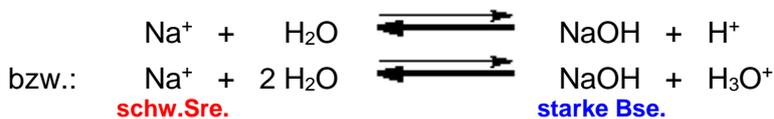
Salze schwacher Basen mit starken Säuren

schwache B.	starke S.
saures Salz	

Bleiben als letzte Kombinations-Möglichkeit noch die Salze einer starken Base und einer schwachen Säure. Von diesen kennen wir z.B.: Natriumacetat,



Kation und Anion reagieren mit Wasser weiter, wobei man die Natrium-Ionen nicht weiter beachten muss, weil sie vollständig gelöst (dissoziierte NaOH) ist:



Für das Acetat-Ion ergibt sich:



Es werden also Hydroxid-Ionen gebildet, die für eine basische Lösung (des Salzes) sorgen. Die Berechnung für eine 0,1 molare Lösung ergibt dann:

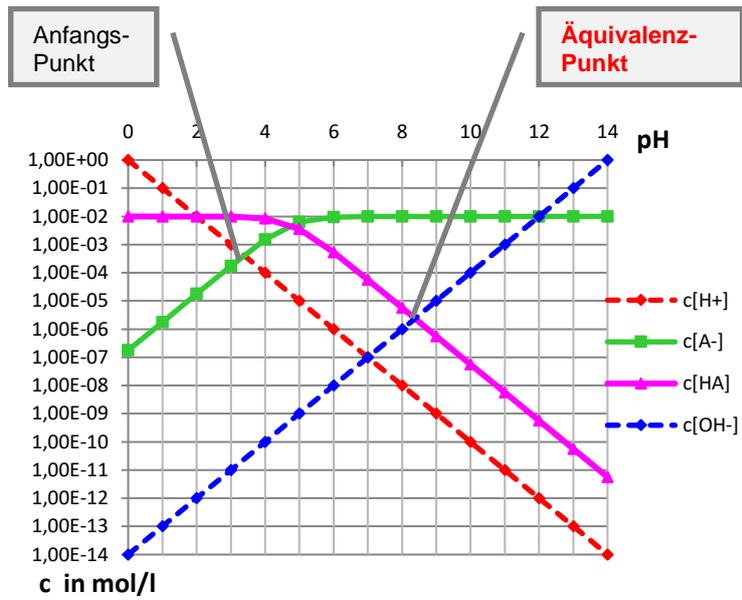
$$pH = 14 - \frac{1}{2} \cdot (pK_B[\text{Ac}^-] - \lg c[\text{Ac}^-])$$

$$pH = 14 - \frac{1}{2} \cdot (9,25 - \lg 0,01)$$

$$pH = 14 - \frac{1}{2} \cdot (9,25 - (-2))$$

$pH = 8,4$

Zur Veranschaulichung in einem HÄGG-Diagramm brauchen wir im Wesentlichen nur die schwache Säure verfolgen. Im Diagramm lässt auch der pH-Wert der Salz-Lösung ablesen. Dieser entspricht dem Äquivalenz-Punkt (mit der starken Base) im HÄGG-Diagramm.



HÄGG-Diagramm für eine schwache Säure (hier: 0,01 M Essigsäure)

Salze starker Basen mit schwachen Säuren

starke B.	schwache S.
basisches Salz	

				ursprüngliche Base	
				schwach	stark
				in Salz-Lösung	
Säure	schwach	in Salz-Lösung		$pH \approx 7$ $(pOH = 14 - pH)$	$pH = \frac{1}{2} \cdot (pK_S[Kat] - \lg c[Kat])$ $\rightarrow pH > 7$
	stark			$pH = \frac{1}{2} \cdot (pK_S[Kat] - \lg c[Kat])$ $\rightarrow pH < 7$	$pH \approx 7$ $(pOH = 14 - pH)$

Allgemein können wir die folgenden Regeln / Richtlinien feststellen:

1. Das Kation erniedrigt den pH-Wert einer Lösung

- a) Ist das Kation die korrespondierende Säure einer starken Base (mit anderen Worten: handelt es sich um das Salz einer starken Base), dann wird der pH-Wert durch dieses Kation kaum beeinflusst!
 - aa) Ist das Kation ein Element der I. Hauptgruppe oder eines der schwereren Elemente der II. Hauptgruppe (ab Ca), dann verändern sie den pH-Wert nicht, da sie das Kation einer starken Base sind.
- b) Ist das Kation die korrespondierende Base einer schwachen Base (mit anderen Worten: handelt es sich um das Salz einer schwachen Base), dann wird der pH-Wert durch dieses Kation merklich beeinflusst!

2. Das Anion erhöht den pH-Wert einer Lösung

- a) Ist das Anion die korrespondierende Base einer starken Säure (mit anderen Worten: handelt es sich um das Salz einer starken Säure), dann wird der pH-Wert durch dieses Anion kaum beeinflusst!
- b) Ist das Anion die korrespondierende Base einer schwachen Säure (mit anderen Worten: handelt es sich um das Salz einer schwachen Säure), dann wird der pH-Wert durch dieses Anion merklich beeinflusst!

3. Metall-Ionen (außer die bei 1aa) genannten) bewirken eine Abnahme des pH-Wertes
(Sie sind i.A. die korrespondierenden starken Säuren von schwachen Basen.)

4. Sind in einer Lösung sowohl die korrespondierte (stärkere) Base einer schwachen Säure und die korrespondierte (stärkere) Säure einer schwachen Base vorhanden, dann wird der pH-Wert von der korrespondierten Base / Säure mit dem größten pK_B / pK_S -Wert bestimmt.

(mit anderen Worten: In einem Salz mit unterschiedlich starker Säure- bzw. Base-Herkunft wird der pH-Wert von dem stärkeren Partner bestimmt.)

Exkurs: HÄGG-Diagramme / BJERRUM-Diagramme

Fach-Name: "pH-Ig c"-Diagramm

Niels Janniksen BJERRUM (1879 – 1958) um 1919; dänischer Chemiker entwickelte die Urversion dieser Diagramme und legte die Skalierung sowie die Richtung der Achsen fest. Sachlich handelt es sich um den 4. Quadranten.

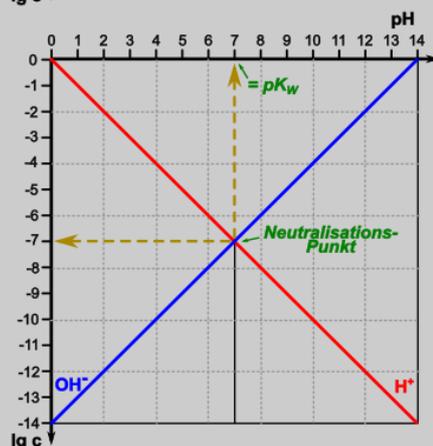
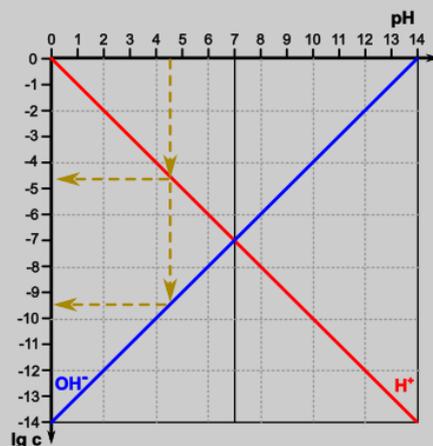
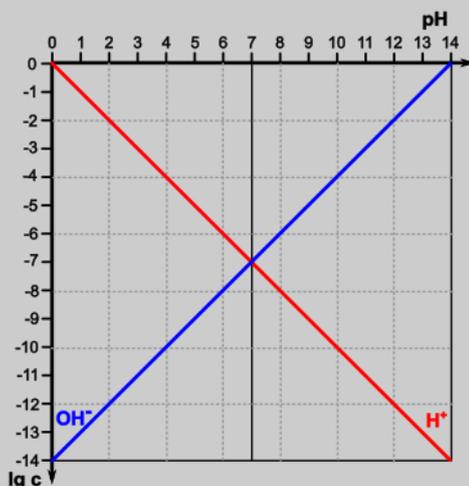
Gunnar HÄGG (1903 - 1986) schwedischer Chemiker Er und der in Amerika arbeitende SILLÉN machten die Diagramme dann populär. Je nach Region und Zuordnung der Urheberschaft heißen die Diagramme eben BJERRUM-, HÄGG- oder SILLÉN-Diagramme.

Lars Gunnar SILLÉN (1916 - 1970) war ein schwedischer Chemiker, der sich mit der Simulation von chemischen Gleichgewichten mit Computer-Programmen beschäftigte

praktisch doppelt logarithmische Skalen

Ordinate: negativer dekadischer Logarithmus der Formal-Konzentration

Abzisse: pH
linear dargestellt; praktisch steckt die Konzentration der Wasserstoff-Ionen dahinter, die logarithmisch dargestellt wird



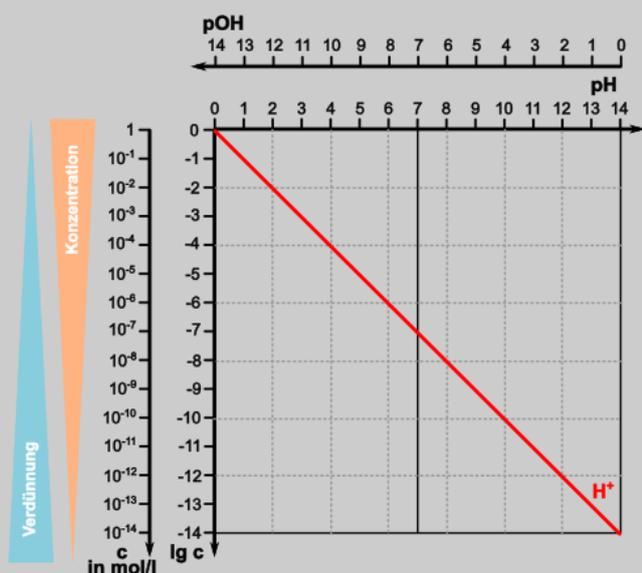
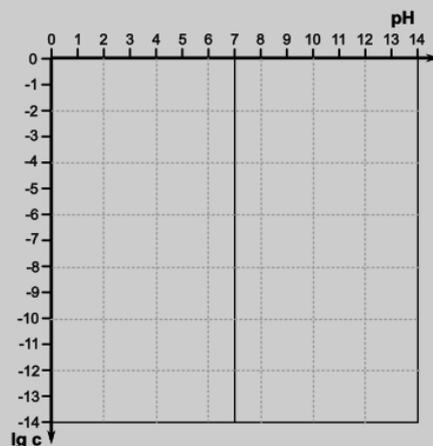
Dieser Graph lässt sich so interpretieren. Bei einer Anwesenheit von relativ vielen Wasserstoff- bzw. Hydronium-Ionen kann die schwache Säure gar nicht dissoziieren. Das Gleichgewicht liegt auf der Seite zu Anfang

Exkurs: Vereinfachtes Erstellen von HÄGG-Diagrammen

Benötigt wird entweder Millimeter-Papier (Größe A5 reicht aus) oder – ebenfalls ausreichend – kleinkariertes Papier. Darauf wird eine 14 x 14 cm Diagramm-Fläche angelegt. Die Beschriftung erfolgt für einen 4. Quadranten (eines kartesischen Koordinatensystems). Die x-Achse (Ordinate) wird mit dem pH-Wert von 0 bis 14 skaliert. Die Abzisse (y-Achse) enthält die Logarithmen von Konzentrationen im Bereich von 0 bis -14. Dies entspricht den Konzentrationen von 1 mol/l bis 10^{-14} mol/l.

Im unteren Diagramm sind zur Orientierung noch einige Zusatz-Informationen eingezeichnet.

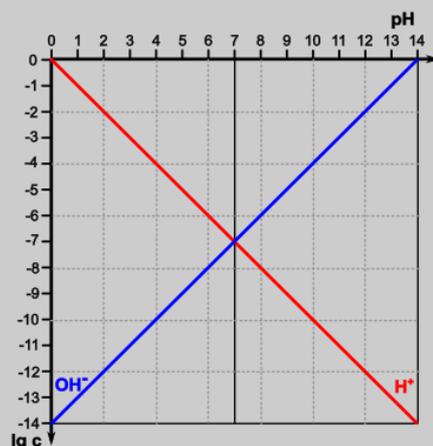
Diese sind später nicht mehr Inhalt von HÄGG-Dia-



grammen. Für Einsteiger in diese Diagramm-Darstellung sind sie aber doch recht hilfreich.

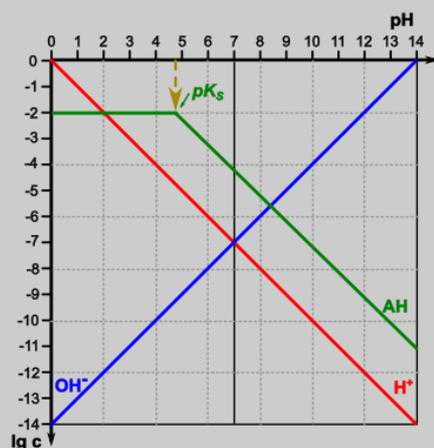
Im nächsten Arbeits-Schritt wird die definierende Funktion für den pH-Wert eingezeichnet. Diese dient uns später auch als Orientierungs-Linie für andere Graphen.

So z.B. für die Konzentrations-Linie der Hydroxid-Ionen, die gespiegelt verläuft.



Damit haben wir das Grund-Diagramm erstellt und können nun die Erweiterungen für z.B. eine schwache Säure einzeichnen.

Dabei wird ausgehend von der Abzisse auf der Höhe der Ausgangs-Konzentration der Säure eine Linie bis zum pH-Wert gezeichnet, der Wert-gleich zum pK_S ist.



Als Beispiel verwenden wir hier Essigsäure mit dem $pK_S = 4,75$ und einer Konzentration von 0,01 mol/l.

Der zweite Teil der Funktion verläuft dann ausgehend vom " $\lg c - pK_S$ "-Punkt parallel zur Linie der Wasserstoff- bzw. Hydronium-Ionen. In der Realität gibt es zwar einen fließenden Übergang zwischen den beiden Linien (die eigentlich Asymptoten sind), aber für Näherungs-Zwecke reicht diese Vereinfachung völlig aus.

Exkurs: HÄGG-Diagramm für das Carbonat-System

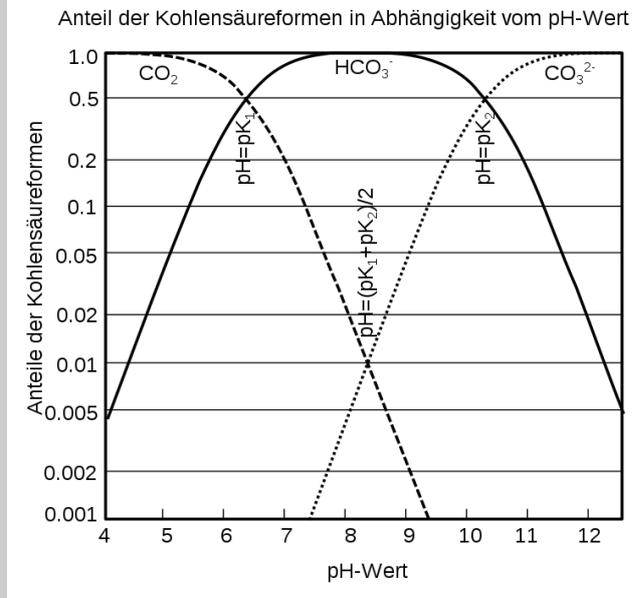
Bilanz-Menge / -Konzentration (entspricht der Ausgangsstoff-Menge / -Konzentration)
 alle anderen Konzentrationen sind Gleichgewichts-Konzentrationen

$$c_0 = c[\text{CO}_2] + c[\text{HCO}_3^-] + c[\text{CO}_3^{2-}]$$

$$c[\text{CO}_2] = \frac{c[\text{H}^+]}{c[\text{H}^+] + K_1 \cdot c[\text{H}^+] + K_1 \cdot K_2} \cdot c_0$$

$$c[\text{HCO}_3^-] = \frac{K_1 \cdot c[\text{H}^+]}{c[\text{H}^+] + K_1 \cdot c[\text{H}^+] + K_1 \cdot K_2} \cdot c_0$$

$$c[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_1 \cdot K_2}{c[\text{H}^+] + K_1 \cdot c[\text{H}^+] + K_1 \cdot K_2} \cdot c_0$$



Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht
 Q: de.wikipedia.org (Johannes Kallinauer)

Übersicht zur qualitativen Abschätzung und Bestimmung des pH-Wertes von Salzen

Salz einer ...		Beispiel					Analyse	Lösung ist ...	
... Base	... Säure	Name	Kation	pK _s [K.]	Anion	pK _s [A.]	Δ pK _s		
starken	starken	Natriumchlorid	Na ⁺	keine Angabe möglich	Cl ⁻	keine Angabe möglich	prak. 0	bei Na ⁺ keine S-B-Reak. (Begleit-Ion)	neutral
								bei Cl ⁻ keine S-B-Reak. (Begleit-Ion)	
schwachen	schwachen	Ammonium-acetat	NH ₄ ⁺	9,25	CH ₃ -COO ⁻ = Ac ⁻	9,25	prak. 0	NH ₄ ⁺ + H ₂ O ⇌ NH ₃ + H ₃ O ⁺	neutral
						Ac ⁻ + H ₂ O ⇌ AcH + OH ⁻			
starken	schwachen	Natriumacetat	Na ⁺	keine Angabe möglich	CH ₃ -COO ⁻ = Ac ⁻	9,25		bei Na ⁺ keine S-B-Reak. (Begleit-Ion)	basisch
		Kalium-carbonat	K ⁺		CO ₃ ²⁻	3,6		Ac ⁻ + H ₂ O ⇌ AcH + OH ⁻	
schwachen	starken	Ammonium-chlorid	NH ₄ ⁺	9,25	Cl ⁻	keine Angabe möglich		NH ₄ ⁺ + H ₂ O ⇌ NH ₃ + H ₃ O ⁺	sauer
		Eisen(III)-chlorid	Fe ³⁺	2,22	Cl ⁻			bei Cl ⁻ keine S-B-Reak. (Begleit-Ion)	
		Natriumhydrogensulfat	Na ⁺	keine Angabe möglich	HSO ₄ ⁻	1,92		bei Na ⁺ keine S-B-Reak. (Begleit-Ion)	
								HSO ₄ ⁻ + H ₂ O ⇌ SO ₄ ²⁻ + H ₃ O ⁺	

6.1.2.10. pH-Indikatoren

Indikator	pK _s	Farbe Säure [HIn]	Farbe Umschlag-Punkt	Farbe Base [In ⁻]	Umschlag-Intervall pH
Alizarinrot GG		hellgelb		bräunlich-gelb	10,0 – 12,1
Alizarinrot GG		gelb		orange-rot	10,1 – 12,0
Bromkresolgrün (Bromcresolgrün)	4,7	gelb		blau	3,8 – 5,4
Bromkresolpurpur (Bromcresolpurpur)		gelb		purpurrot	5,2 – 6,8
Bromphenolblau		gelb	grün	blauviolett	3,0 – 4,6
Bromthymolblau	7,1 7,0	gelb	grün	blau	6,0 – 7,6 6,0 – 7,7
Chinaldinrot		farblos		rosa	1,4 – 3,2
Chlorphenolrot		gelb		rot	4,8 – 6,4
Congorot		violett		rot	3,0 – 5,0
Cresolpurpur		rot		gelb	1,2 – 2,8
Cresolpurpur		gelb		rot	7,6 – 9,2
Cresolrot		rot		gelb	1,2 – 1,8
		gelb		rot	7,2 – 8,8
		orange		purpur	7,0 – 8,8
Dimethylgelb		rot		gelb-orange	2,9 – 4,0
Epsilonblau		orange		violett	12,0 – 13,0
Erythrosin		orange		rot	2,2 – 3,6
Ethylorange		rot		gelb	3,4 – 4,8
Kongorot	3,7	blau		rot	3,0 – 5,2
Lackmus	6,8	rot	rotblau	blau	5,0 – 8,0
Methylorange	4,0	rot	orange	orange-gelb	3,1 – 4,4
Methylorange	4,2	rot		gelb	3,1 – 4,4
Methylrot	5,8	rot	orange	gelb	4,8 – 6,0
	5,1				4,4 – 6,2 4,2 – 6,3
Methylviolett		gelb		violett	0,0 – 1,6
α-Naphtholphthaleïn		pink		grün	7,3 – 8,7
Neutralrot		gelb		rot	6,8 – 8,0
Neutralrot		blau-rot		orange-gelb	6,8 – 8,0
Nitramin		farblos		orange-braun	10,8 – 13,0
p-Nitrophenol		farblos		gelb	5,6 – 7,6
Phenolphthaleïn	8,4	farblos	(rot)	rot / pink	8,2 – 9,8
	9,4				8,2 – 10,0
Phenolrot	7,9	gelb		rot	6,4 – 8,0 6,8 – 8,4
Tashiro		violett-rot	grau	grün	4,2 – 6,3
Thymolblau (1. Stufe) (2. Stufe)	1,5	rot		gelb	1,2 – 2,8
	8,9	gelb		blau	8,0 – 9,6
Thymolphthaleïn	9,9	farblos	schwach bläulich	blau	8,3 – 10,5 9,3 – 10,5
Tropäolin		gelb		orange	11,1 – 12,7 11,0 – 13,0
		violett-rot		gelb-orange	1,2 – 3,2
2,4,6-Trinitrobenzoesäure		farblos		orange-rot	12,0 – 13,4

der normale Umschlag-Punkt eines Indikators ist $\text{pH} = \text{pK}_s$

die üblichen Konzentrationen von Indikatoren im praktischen Einsatz z.B. bei einer Titration liegen um die 0,0001 mol / l (= 10⁻⁴ mol / l = 0,1 mM (mM .. millimolar = mmol/l))

da das menschliche Auge aber erst bei einem zehnfachen Überschuß (Konzentrations-Verhältnis 9 : 1) einen Farbwechsel erkennt, berechnet sich der pH für den (sichtbaren / erkennbaren) Umschlag-Bereich grob über

$$\text{pH} = \text{pK}_s \pm 1$$

Definition(en): (Säure-Base-)Indikatoren
(Säure-Base-)Indikatoren sind Stoffe, die als Säure eine andere Farbe als die korrespondierende Base aufweisen.
(Säure-Base-)Indikatoren sind Farbstoffe, die in einem bestimmten pH-Wert-Bereich (- dem Umschlag(s)-Bereich -) ihre Farbe verändern.

Herstellung gebrauchsfertiger Indikator-Lösungen

Indikator	Herstellung der gebrauchsfertigen Lösung	Hinweise / ...
Alizarin gelb	0,01 % in Wasser	
Bromcresolgrün	0,1 g in 14,3 ml 0,01 molarer NaOH lösen und mit ca. 225 ml Wasser auffüllen	
Bromcresolpurpur	0,1 g in 18,5 ml 0,01 molarer NaOH lösen, mit ca. 225 ml Wasser auffüllen	
Bromthymolblau	0,1 % in 20 %igem Ethanol	
Chlorphenolrot	0,1 g in 23,6 ml 0,01 molarer NaOH lösen und mit ca. 225 ml Wasser ergänzen	
Congorot	0,1 % in Wasser	
Cresolpurpur	0,1 g in 26,2 ml 0,01 molarer NaOH lösen und mit ca. 225 ml Wasser ergänzen	
Cresolrot	0,1 g in 26,2 ml 0,01 molarer NaOH lösen und mit ca. 225 ml Wasser auffüllen	
Erythrosin	0,1 % in Wasser	
Ethylorange	0,1 % in Wasser	
Lackmus	0,5 % in 90 %igem Ethanol	
Methylorange	0,01 % in Wasser	
Methylrot	0,2 % in 60 %igem Ethanol	
Methylviolett	0,05 % in Wasser	
α -Naphtholphthalein	0,1 % in 50 %igem Ethanol	
Neutralrot	0,01 % in 50 %igem Ethanol	
Nitramin	0,1 % in 70 %igem Ethanol	
p-Nitrophenol	0,1 % in Wasser	
Phenolphthalein	0,1 % in 70 %igem Ethanol	
Phenolrot	0,1 g in 28,2 ml 0,01 molarer NaOH lösen und mit ca. 225 ml Wasser ergänzen	
Tashiro	60 mg Methylrot in 200 ml Wasser + 30 mg Methylenblau in 30 ml Wasser	
Thymolblau	0,1 g in 21,5 ml 0,01 molarer NaOH lösen und mit ca. 225 ml Wasser ergänzen	
Thymolphthalein	0,1 %ig in 90 %igem Ethanol	
Tropäolin O	0,1 % in Wasser	

Hausrezepte für Säure-Base-Indikatoren:

Rotkohl-Saft: fein geschnittener Rotkohl wird abgekocht und dann heiß filtriert
breites Farb-Spektrum: pH=1 – 3 (rötlich); pH=4 – 6 (lila); pH=7 (blau), pH=8 – 11 (grünlich),
pH=12 – 13 (gelblich)

Haltbarmachung: Einfrieren des fertigen Saft's; rohe Rotkohl-Schnitzel im Backofen (bei 60 –
80 °C) trocknen → mittels Wasser dann frischen Saft herstellen

Herstellung von Test-Streifen: Filterpapier-Streifen in konzentrierten Saft tauchen und auf
einem Plaste-Rost im Trockenschrank (bei rund 80 °C) trocknen

Extrakt aus **Rotkohl** mittels Ethanol (ersatzweise: Brenn-Spiritus)
(einfacher (wässriger) Rotkohl-Saft bringt bessere Ergebnisse!)



Extrakt aus den farbigen **Radieschen-Schalen** mittels iso-Propanol oder 1-
Propanol; 20 min ausseichen lassen → direkt benutzbar

für eine längere Aufbewahrung etwas eindampfen lassen (Vorsicht!)

feines Farb-Spektrum: pH=2 – 3 (rötlich); pH=4 – 6 (blaß lila); pH=7 (lila), pH=8
– 10 (weinrot), pH=11 – 13 (gelblich)



Curcuma (Gelbwurz); Farbstoff löst sich aus dem Gewürz-Pulver mit
konz. Essigsäure oder konz. Ethanol (ersatzweise: Brenn-Spiritus)

Umschlag-Bereich: pH=7,4 – 8,6 (hellgelb ↔ rotbraun)

Herstellung von Test-Streifen: Filterpapier-Streifen in konzentrierten

Extrakt tauchen und auf einem Plaste-Rost im Trockenschrank (bei rund 80 °C) trocknen



Linguster-Beeren



weitere Pflanzen(-Teile), die ev. geeignete Anthocyane enthalten

- Malve, Veilchen, violette Stiefmütterchen, Kornblume, Mohn, rote Rose, orangene Dahlien, Kartoffel-Blüten, gelbe/rote Tulpen, Pfingstrosen, Petunien
- rote Roskastanien-Blätter
- Hagebutten, Holunder-Beeren
- Blaubeeren, rote Johannesbeeren, Kirschen Erdbeeren, Trauben, Pflaumen, Preiselbeeren, Blutorangen
- Aubergine

6.1.3. Puffer / Puffer-Lösungen



Für viele Experimente braucht man Arbeits-Lösungen, die unabhängig von für Experimente zugesetzte Chemikalien, einen stabilen pH-Wert beibehalten. Damit kann man dann den pH-Wert als Einfluss-Faktor für das Experiment vernachlässigen. Gerade im Bereich die biologischen und biochemischen Forschung sind solche Arbeits-Lösungen unbedingt erforderlich. Ein Beispiel ist die RINGER-Lösung. Sie ist sowohl eine Nähr-Lösung für Zellen oder Gewebe, als auch ein sogenannter Puffer. Genauso werden Lösungen bezeichnet, die trotz Zusätzen ihre Eigenschaften über einen längeren Einfluss-Bereich konstant halten können. In den meisten Fällen handelt es sich dabei um Säure-Base-Puffer. Sie halten den eingestellten pH-Wert trotz weiterer Zusätze von Säuren oder Basen in einem bestimmten Arbeits-Bereich konstant.

Säure-Base-Puffer benutzen die Eigenschaft schwacher Säuren oder Basen in Wasser nicht gleich vollständig zu dissoziieren. Klassische Puffer-Lösungen bestehen aus einer schwachen Säure oder Base sowie einem Salz dieser Säure / Base. Das Salz hat als zweiten Partner einer starke Base / Säure

Das bekannteste Beispiel ist der Natriumacetat-Puffer. Er besteht aus Essigsäure und Natriumacetat. Die Essigsäure ist eine typische schwache Säure. Das Natriumacetat ist das Salz der Essigsäure mit der starken Base Natriumhydroxid. Der Natriumacetat-Puffer arbeitet besonders gut im sauren Bereich.

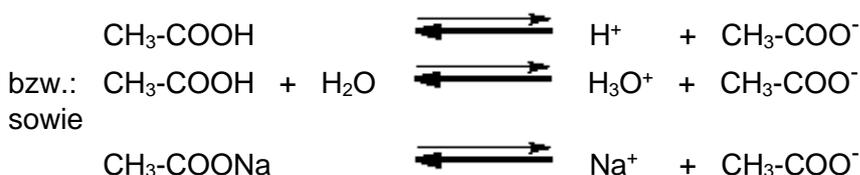
Für den basischen Bereich kann der Ammonium(chlorid)-Puffer als Beispiel dienen. Er besteht aus Ammoniak-Lösung und Ammoniumchlorid. Das Ammoniumchlorid ist ein typisches Salz der schwachen Base Ammoniak mit der starken Chlorwasserstoff-Säure.

Puffer-Gemisch	Bezeichnung	(Puffer-) Säure	(Puffer-) Base	opt. bei pH
HAc + NaAc	Natriumacetat-Puffer	HAc	Ac ⁻	4,7
NaH ₂ PO ₄ + Na ₂ HPO ₄	Dihydrogen-Hydrogenphosphat-P.	H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻	7,1
NH ₄ ⁺ + NH ₃	Ammonium(chlorid)-Puffer	HNH ₃ ⁺	NH ₃	9,2
H ₂ CO ₃ + HCO ₃ ⁻	Hydrogencarbonat-Puffer	H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻	6,5
H ₂ PO ₄ ⁻ + HPO ₄ ²⁻	Phosphat-Puffer	H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻	7,0

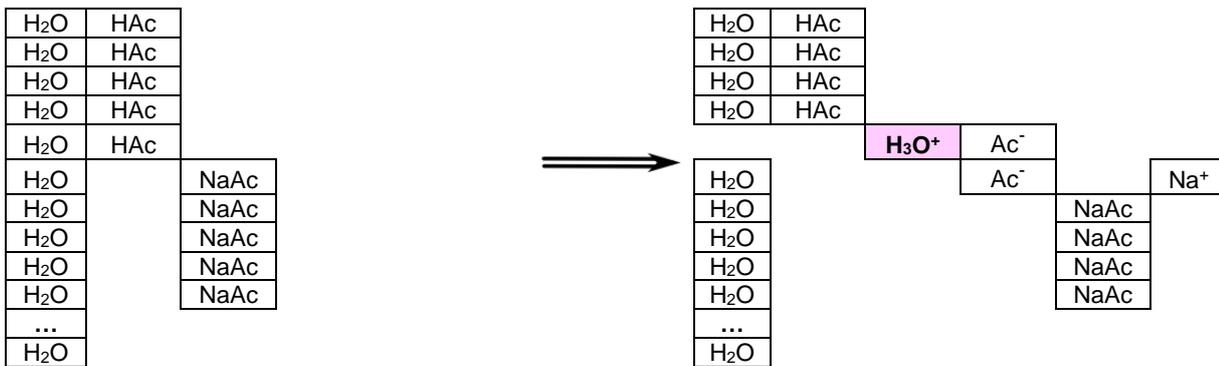
(Säure-Base-)Puffer bestehen immer aus einer Puffer-Säure und einer Puffer-Base. Zusammen bilden sie das sogenannte Puffer-System.

Was passiert denn nun in einer Puffer-Lösung? Betrachten wir das klassische Beispiel des Natriumacetat-Puffer's.

Sowohl die schwache Säure, noch deren Salz (Natriumacetat) mit einer starken Base, dissoziieren jeweils nur geringfügig in der Puffer-Lösung:



In unserem Stapel-Modell sehen wir sowohl die geringfügige Dissoziation als auch die schwach saure (Puffer-)Lösung.



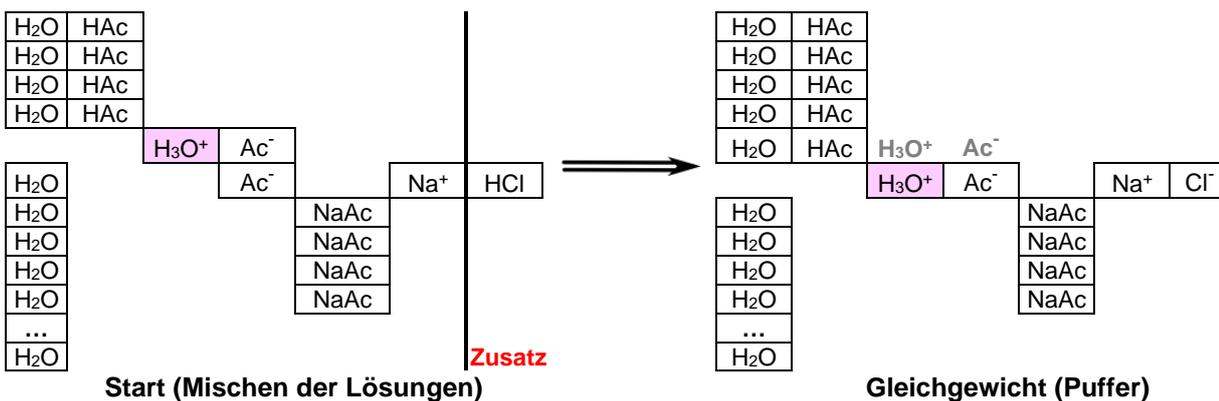
Interessant wird es, wenn nun z.B. eine Säure (hier: Salzsäure) zugesetzt wird:
Die Dissoziation der Säure setzt ein Hydronium-Ion frei



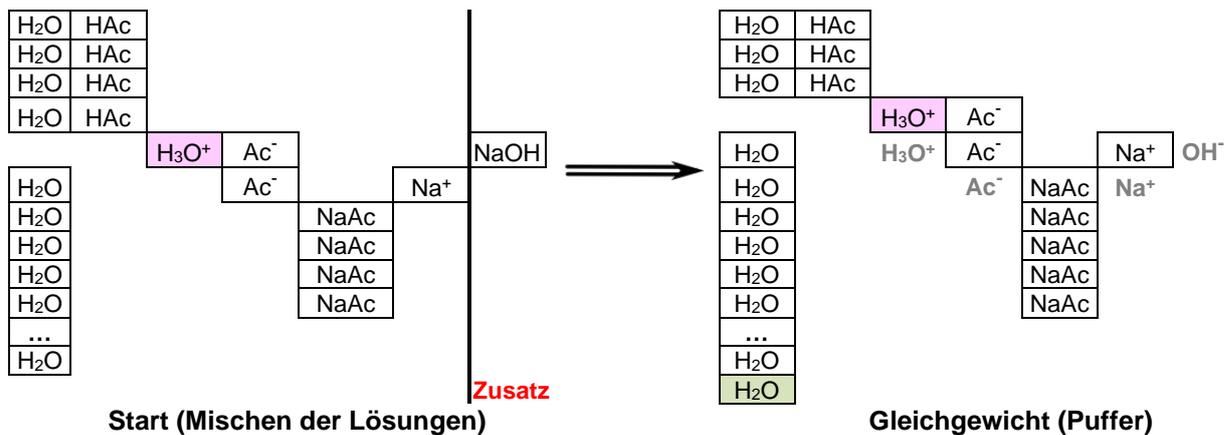
Da Salzsäure eine starke Säure ist, liegt hier das Gleichgewicht auf der Seite der Produkte. Das Hydronium-Ion müsste die Lösung eigentlich saurer machen. Nun bekommt aber die schwache Säure ihre Funktion. Durch das freigesetzte Hydronium-Ion wird deren Gleichgewicht gestört. Die Übermenge an Dissoziations-Produkten bewirkt eine Verlagerung des Gleichgewicht's zur un-dissoziierten Säure:



Im nachfolgenden Stapel-Modell sind diese Ionen grau markiert. Das zugesetzte Hydronium-Ion bewirkt also keine Versäuerung, sondern eine Rück-Bildung der (un-dissoziierten) Essigsäure.



Insgesamt bleibt die ursprüngliche Säure-Stärke des Puffer's erhalten. Beim Zusatz einer Base reagieren die Hydroxid-Ionen sofort mit den Hydronium-Ionen (→ Neutralisation). Da nun auch die Gleichgewichts-Verhältnisse bei der schwachen Säure geändert wurden, wird jetzt eine neue Dissoziation (Neu-Einstellung dieses Gleichgewichts) passieren.



Puffer-Kapazität hängt von der Konzentration der Komponenten ab. Das Verhältnis der Komponenten bestimmt den Puffer-pH-Wert. Die Puffer-Kapazität erhält das Formel-Zeichen β .

Größte Puffer-Wirkung erhält man bei einem Mischungs-Verhältnis von 1 : 1 aus der Säure und der konjugierten Base. Dann gilt $\text{pH} = \text{p}K_S$.

Allgemein ist der nutzbare Puffer-Bereich dann $\text{p}K_S - 1$ bis $\text{p}K_S + 1$.

bzw. $0,1 \leq \frac{c[A^-]}{c[HA]} \leq 1,0$ (akzeptable Puffer-Kapazität)

Puffer-Gleichung:

$$\text{pH} = \text{p}K_S + \lg \frac{c_0[A^-]}{c_0[HA]}$$

HENDERSON-HASSELBALCHSche Gleichung (1908/1916)

Zuerst von HENDERSON (1908) theoretisch entwickelt und dann von HASSELBALCH (1916) am menschlichen Blut experimentell nachgewiesen. Dieser formulierte die ursprüngliche Gleichung in die heute übliche Form zur Berechnung des pH-Wertes um.

Etwas verwirrend ist vielleicht, dass man in die HENDERSON-HASSELBALCHSche Gleichung, die ja eigentlich aus dem MWG abgeleitet wurde, die Ausgangskonzentrationen einsetzt. Das geht aber, da sowohl die Puffer-Säure als auch die Puffer-Base schwache Protolyte sind. Sie können als praktisch nicht protolysiert angesehen werden.

Für die Berechnungen einer gesuchten Ausgangskonzentration eignet sich die folgende Form vielleicht etwas besser:

$$\text{pH} = \text{p}K_S + \lg c_0[A^-] - \lg c_0[HA]$$

Herleitung:



$$K_S = \frac{c[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot c[\text{A}^-]}{c[\text{HA}]}$$

$$\frac{K_S}{c[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{c[\text{A}^-]}{c[\text{HA}]}$$

$$\frac{c[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_S} = \frac{c[\text{HA}]}{c[\text{A}^-]}$$

$$c[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{c[\text{HA}] \cdot K_S}{c[\text{A}^-]}$$

$$c[\text{H}_3\text{O}^+] = K_S \cdot \frac{c[\text{HA}]}{c[\text{A}^-]}$$

$$\text{pH} = -\lg c[\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{p}K_S = -\lg K_S$$

$$\text{pH} = \text{p}K_S - \lg \frac{c[\text{HA}]}{c[\text{A}^-]}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_S - \lg \frac{c[\text{A}^-]}{c[\text{HA}]}$$

Aus der Gleichung können wir die folgenden Zusammenhänge / Gesetzmäßigkeiten ableiten:

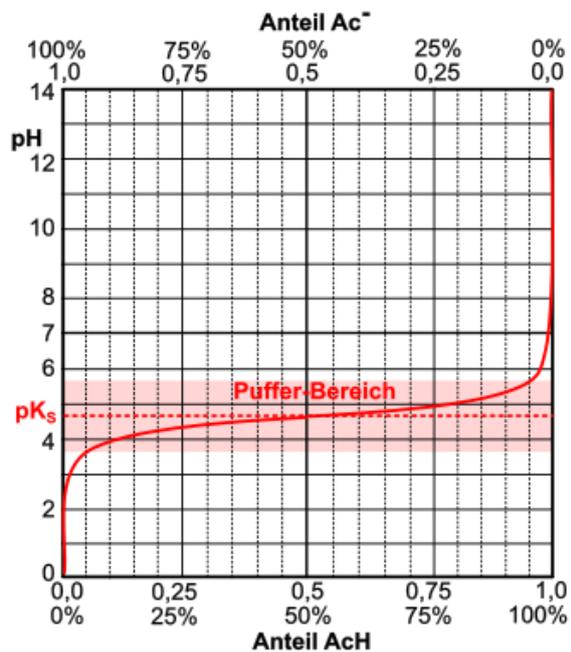
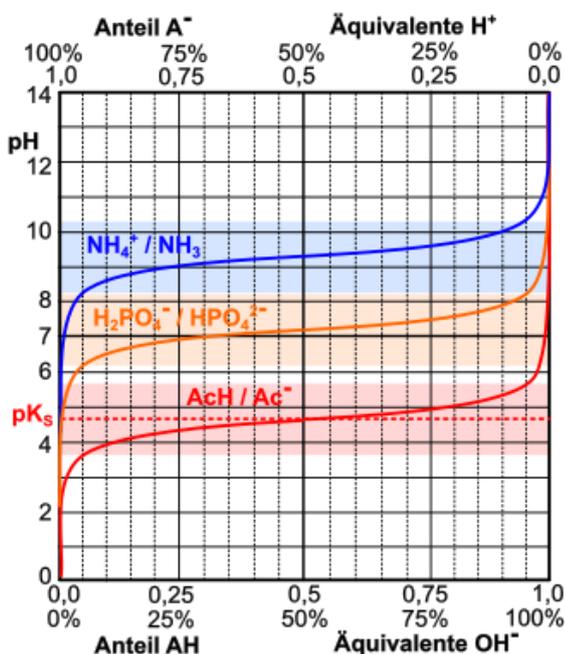
- der pH-Wert des Puffers wird im Wesentlichen von pK_S -Wert bestimmt
- das initiale Konzentrations-Verhältnis der Puffer-Base zur Puffer-Säure bestimmt den pH-Wert des Puffer's
- bei gleich großen Konzentrationen von Puffer-Base und –Säure ist der pH-Wert des Puffer's gleich dem pK_S -Wert
- der pH-Wert bestimmt das Konzentrations-Verhältnis der Puffer-Base zur Puffer-Säure

Definition(en): Puffer(-Lösung)

Ein (Säure-Base-)Puffer ist ein Stoffgemisch (meist eine Lösung), bei der die Zugabe einer Säure oder einer Base deutlich geringere pH-Wert-Veränderungen bewirken, als dies bei einer ungepufferten Lösung (z.B. Wasser) passieren würde.

Unter einer Puffer-Lösung versteht man eine wässrige Lösung, deren pH-Wert sich auch bei Zugabe nicht zu großer Mengen Säure oder Base oder bei einer Verdünnung konstant bleibt.

In der sogenannten Pufferungs-Kurve – exakt dem Stoffmengen-Anteil-pH-Diagramm eines Puffers – können die Zusammenhänge auch nachvollzogen werden. Die Pufferungs-Kurve basiert auf der Puffer-Gleichung (HENDERSON-HASSELBALCHSche Gleichung). Der Wendepunkt entspricht einem ausgeglichenen Konzentrations-Anteil von PufferBase und –Säure sowie dem pK_S -Wert.



Pufferungs-Kurven mehrerer unabhängiger Puffer

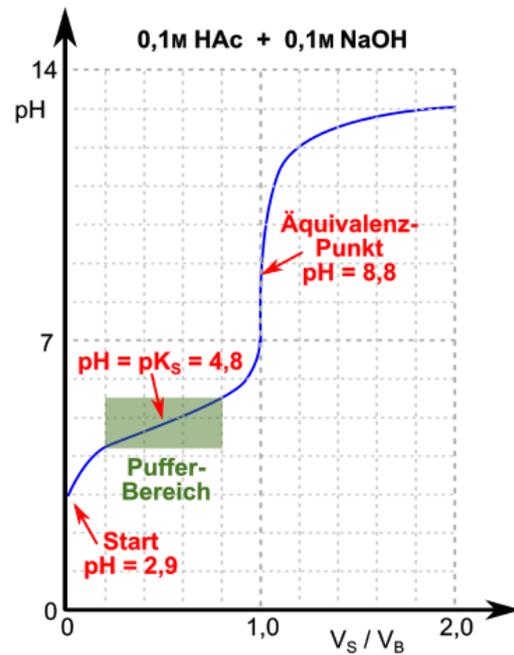
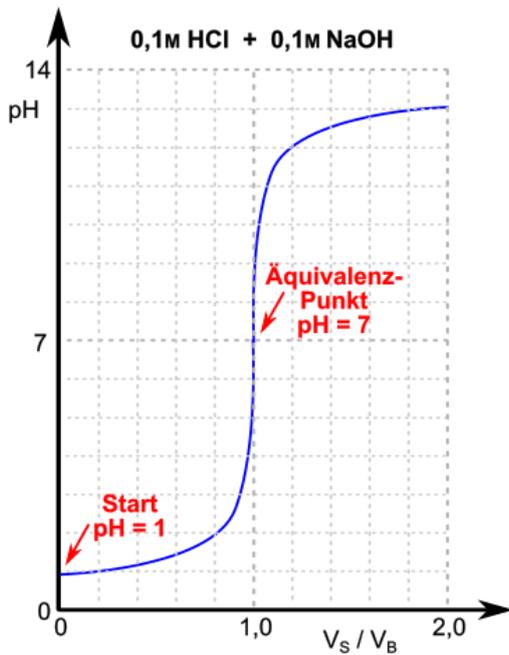
Stellt man die Abhängigkeit der Puffer-Kapazität β vom pH-Wert dar, dann ergibt sich auffallende Kurve.

Wie wir sehen können, ist die Höhe der Puffer-Kapazität auch von der Höhe der Konzentration selbst abhängig. Gemeint ist natürlich sowohl die Höhe der Säure- als auch der Base-Konzentration.

Unter der Puffer-Kapazität versteht man die Stoffmenge n eines zugesetzten einwertigen sehr starken Protolyten (in unseren Beispielen oft: HCl), die gebraucht wird, um 1 Liter der Puffer-Lösung zu neutralisieren, ohne dass sich der pH-Wert des gesamten Stoff-Gemisches deutlich verändert. Wird das Konzentrations-Verhältnis von Puffer-Base (A^-) zur Puffer-Säure (HA) kleiner als 10 oder größer als 90, dann nimmt die Fähigkeit des Puffer-Gemisches die Zusätze anzufangen im Allgemeinen ab.

Stark saure oder alkalische Lösungen puffern schon ohne Zugabe von der zugehörigen schwach-basischen bzw. -sauren Salze.

Auch das HÄGG-Diagramm eines Puffer-System's liefert wichtige Informationen.



Gegenüberstellung der Titrationsen einer starken (linke Abb.) und einer schwachen Säure mit einer starken Base; zusätzlich ist der Pufferbereich des Puffer's bei der schwachen Säure

Abfangen der Zugabe einer Säure:



Abfangen der Zugabe einer Base:



Der Titrations-Grad τ (sprich: tau) wird als Verhältnis der Stoffmenge der zugesetzten Maß-Lösung zur Stoffmenge des zu bestimmenden Stoffes verstanden.

$$\frac{c[\text{A}^-]}{c[\text{HA}]} = \frac{\tau}{1-\tau}$$

deshalb kann dann auch:

$$\text{pH} = \text{pK}_S + \lg \frac{\tau}{1-\tau}$$

geschrieben werden

Bezeichnung	Zusammensetzung	Puffer-Bereich [pH]	Verwendung
Ammoniak-Puffer	Ammoniak-Lösung Ammoniumchlorid	8,2 – 10,2	
Essigsäure-Acetat-Puffer	Ethansäure (Essigsäure) Natriumacetat	3,7 – 5,7	
Cohlensäure-Bicarbonat-Puffer		6,2 – 8,6	
RINGER-Lösung	Natriumchlorid Kaliumchlorid Calciumchlorid		
RINGER-Acetat-Lösung	+ Natriumacetat + Magnesiumchlorid		
RINGER-Lactat-Lösung	+ Natriumhydrogencarbonat + Natriumlactat		

Aufgaben:

- 1. In einem Liter Essigsäure-Lösung mit einer Konzentration von 0,1 mol / l wurde zusätzlich 0,1 mol Natriumacetat gelöst. Berechnen Sie den pH-Wert des Puffers!*
- 2. Berechnen Sie den pH-Wert eines Essigsäure-Acetat-Puffers, der aus gleichen Volumen einer 0,5 M Essigsäure und 0,5 M Natriumacetat-Lösung gemischt wurden! Wie groß sollte der nutzbare Puffer-Bereich sein?*
- 3. Übernehmen Sie die folgende Tabelle und ermitteln Sie die fehlenden pH-Werte! (Angegeben sind die Konzentrationen in der Misch-Lösung.)*

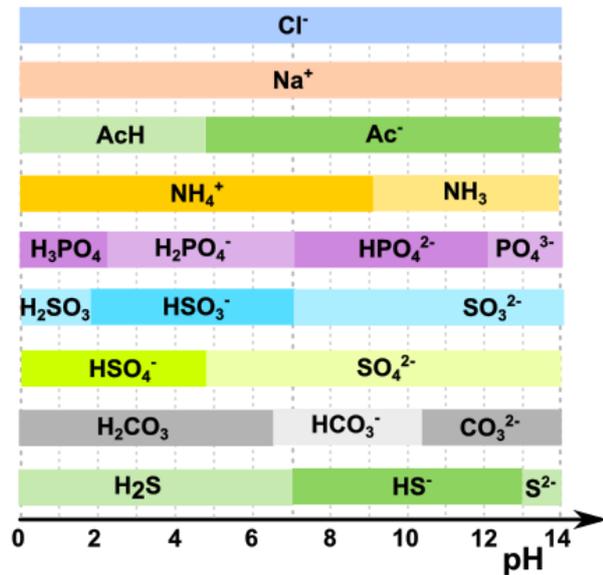
Konzentration der Essigsäure-Lösung	0,1 M	0,1 M	0,5 M	1 M	1 M
Konzentration der Natriumacetat-Lösung	0,1 M	0,5 M	1 M	1 M	0,5 M
pH-Wert					

- 4. Übernehmen Sie die folgende Tabelle und ermitteln Sie die fehlenden Werte!*

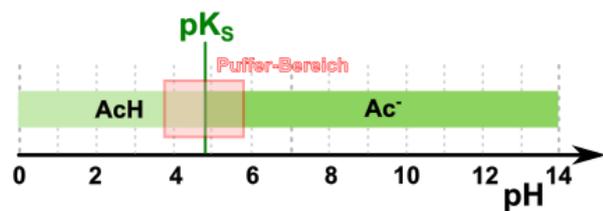
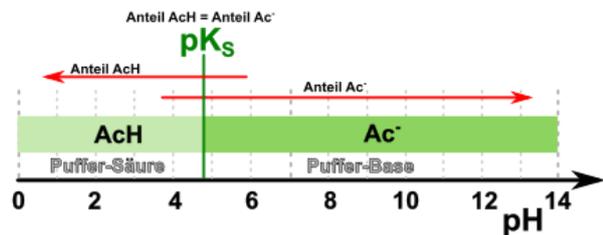
Konzentration der Essigsäure-Lösung	0,4 M	3,0 M		0,5 M	
Konzentration der Natriumacetat-Lösung	0,1 M	2,5 M	1,0 M		
pH-Wert			4,45	5,2	5,1

Für jedes Ion bzw. jede Säure bzw. Base eines Puffer-System's lässt sich eine Existenz innerhalb der pH-Skala ermitteln. Die farbigen Streifen stehen immer für Puffer-System bzw. eine Säure / Base. An der Helligkeits-Schwelle stehen die benachbarten Ionen / Moleküle im gleichen Verhältnis zueinander. Diese Grenze ist entsprechend der Puffer-Gleichung gleich dem pK_s .

Aus dem nebenstehenden Diagramm kann man auch gut ersehen, dass z.B. die Bildung von Ammoniumsulfid in einer wässrigen Lösung nicht möglich ist. Es gibt keinen pH-Wert für eine "Produktions-Lösung", in der Ammonium- und Sulfid-Ionen gemeinsam vorkommen.



Existenz-Bereiche von Ionen in Puffer-Systemen

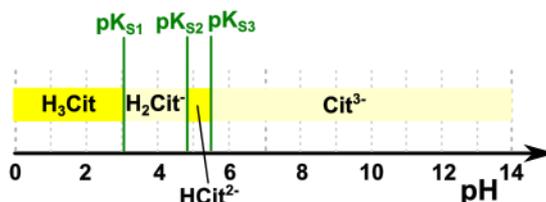


Kombiniert man mehrere Puffer-Systeme, dann kann man den pH-Wert der Lösung über sehr große Bereiche konstant halten.

Eine Möglichkeit besteht darin, mehrere unabhängige Puffer-Systeme zu kombinieren. Wenn das eine System an seine Puffergrenzen gelangt, kann das nächste mit seiner Pufferung einsetzen. Jedes einzelne System hat dabei einen abgegrenzten Existenz-Bereich.

Bei mehrwertigen Säuren – z.B. Phosphorsäure oder Citronensäure – besteht über die einzelnen Dissoziations-Stufen hinweg ebenfalls die Möglichkeit größere pH-Stabilität zu erreichen.

Liegen die pKS-Werte der einzelnen Protolyse-Stufen relativ dicht beieinander, wie bei der Citronensäure ($pK_{S1} = 3,07$; $pK_{S2} = 4,77$; $pK_{S3} = 5,40$), dann überlappen sich die Puffer-Bereiche und man erhält einen relativ großen Gesamt-Puffer-Bereich.



Aufgaben:

- 1. In einem Liter einer 0,1 M Essigsäure-Lösung werden 13,6 g Natriumacetat-3-hydrat ($M = 135,1$ g/mol) gelöst. Wie groß ist der pH-Wert des entstandenen Puffer-Systems? Wie würde sich der pH-Wert ändern, wenn man 1,36 bzw. 136 g Natriumacetat-3-hydrat verwenden würde?*
- 2. Es stehen zwei Puffer-Lösungen zur Verfügung. Eine relativ günstige Natriumacetat-Puffer-Lösung als 1 : 1 Gemisch aus 0,1 M Natriumacetat und 0,1 M Ethansäure sowie eine teurere Fertig-Lösung aus 1 M Natriumacetat und 1 M Ethansäure. Welches der Gemische ist vorzuziehen, wenn man eine maximale Puffer-Kapazität benötigt? Begründen Sie Ihre Wahl!*
- 3. Welchen Puffer würden Sie wählen, wenn Sie ein System bei einem pH von 7 halten sollen? Erläutern und begründen Sie Ihr Vorgehen!*

Diagramm

pH als Funktion von $\lg(c[A^-]/c[AH])$

nach der HENDERSON-HASSELBALCHSchen Gleichung

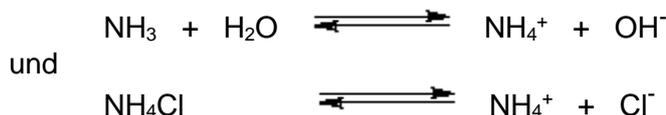
→ Klett: Oberstufe Elemente Chemie, S. 195

Ammonium-Puffer

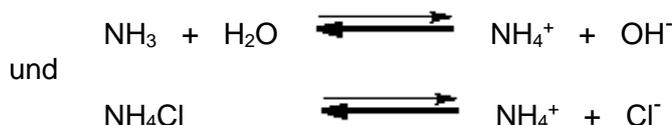
im Ammonium(chlorid)-Puffer wird Ammoniak-Lösung und Ammoniumchlorid gemischt.

Salz einer schwachen Base und starken Säure Lösung ist sauer (→ [Übersicht zur qualitativen Abschätzung und Bestimmung des pH-Wertes von Salzen](#))

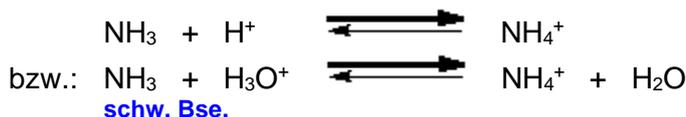
In Lösung kommt es dann zu den folgenden Dissoziationen / Reaktionen:



Die Gleichgewichts-Lage sieht dabei so aus:



Durch Zusatz von Säure – also zusätzlichen Wasserstoff-Ionen kommt es zu weiteren Bildung von Ammonium-Ionen, zumindestens solange, wie noch gelöstes Ammoniak verfügbar ist:



Wird dagegen eine Base hinzugefügt, dann werden die basischen Hydroxid-Ionen zu neutralem Wasser umgesetzt:

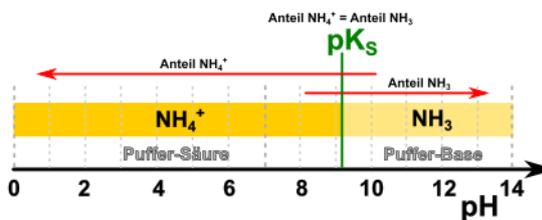


Die frei werdenden Chlorid-Ionen beeinflussen den pH-Wert nicht.

Aufgaben:

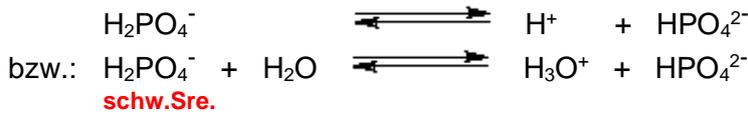
1. Stellen Sie die Puffer-Gleichungen für den Zusatz von Salzsäure- sowie von Natriumhydroxid-Lösung auf!
2. Geben Sie die Reaktionen für den Zusatz von Magnesiumhydroxid zur Puffer-Lösung an!
3. Übernehmen Sie die folgende Tabelle und ermitteln Sie die fehlenden Werte!

Konzentration der Ammoniak-Lösung	0,1 M		0,5 M	
Konzentration der Ammoniumchlorid-Lösung	0,4 M	1,0 M		
pH-Wert		9,55	8,8	9,0

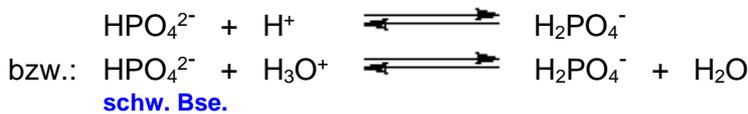


Phosphat-Puffer

besteht aus Kalium- oder Natrium-Salzen von Dihydrogenphosphat und Hydrogenphosphat

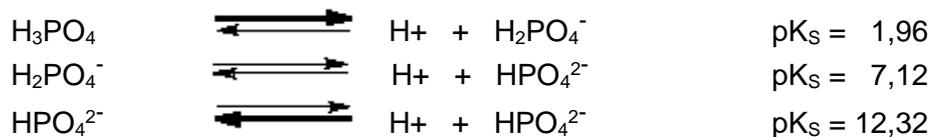


und

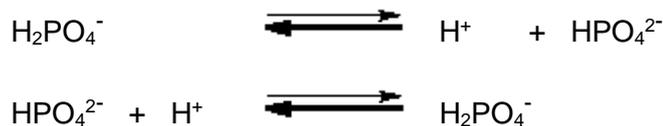


Reaktionen zur Phosphorsäure oder zum Phosphat-Ion hin passieren nicht, da das Gemisch eine pH-Wert von 7 hat.

Hier die Gleichungen und pKS-Werte zum Vergleich:



Die Gleichgewichte der Reaktionen sind somit wie folgt angelegt:



Gibt man nun zu einem Phosphat-Puffer auf der Basis von Natrium-Salzen als Stör-Faktor z.B. Salzsäure dazu, dann erfolgt eine Reaktion zum Natriumdihydrogenphosphat hin:



Bei Zugabe einer Base als Störfaktor bildet sich Dinatriumhydrogenphosphat:



Jedes Mal werden die störenden Wasserstoff- oder Hydroxid-Ionen abgefangen und in neutrale Stoffe gewandelt.

Aufgaben:

- 1. Stellen Sie die Ionen-Gleichungen für Puffer-Gleichungen auf!**
- 2. Was passiert, wenn statt der Natriumhydroxid-Lösung Kaliumhydroxid-Lösung zugesetzt wird? Stellen Sie die erwarteten Gleichungen auf!**
- 3. Geben Sie die Puffer-Gleichung für den Zusatz von Schwefelsäure zum Phosphat-Puffer an!**

MCLVAINE-Puffer

(Mischtablette für 20 ml Puffer-Lösung)

entwickelt von Theodore Clinton MCLVAINE (1921)

Für pH-abhängige Labor-Test's, wie z.B: ELIZA
Damit lassen sich Untersuchungen über einen relativ großen pH-Bereich (2,2 bis 8,0) bei gut vergleichbaren Bedingungen (immer die gleichen Zusatz-Chemikalien) durchführen.

Der Puffer lässt sich zudem gut als Eindeck-Flüssigkeit für die Mikroskopie verwenden. Dazu wird der Puffer 1:1 mit Glycerol gemischt.

Aufgaben:

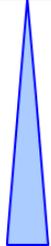
- 1. Berechnen Sie die Volumen der Stamm-Lösungen für das Herstellen eines Liter's Puffer für pH=6,4!*
- 2. Wieviel Puffer-Lösung für pH=5,0 lassen sich aus 200 ml Stamm-Lösung A herstellen?*

für die gehobene Anspruchsebene:

- 3. Kann man aus 0,5 l einer Puffer-Lösung für pH= 3,8 noch nachträglich eine Puffer-Lösung von 7,4 herstellen? WENN ja: Wie geht das? Was braucht man dafür? WENN Nein: Warum geht das nicht?*

Ziel-pH	Volumen [ml]	
	Stamm-Lsg. A	Stamm-Lsg. B
	basisch	sauer
	0,2 M Na ₂ HPO ₄	0,1 M Citronensäure
2,2	0,40	19,60
2,4	1,24	18,76
2,6	2,18	17,82
2,8	3,17	16,83
3,0	4,11	15,89
3,2	4,94	15,06
3,4	5,70	14,30
3,6	6,44	13,56
3,8	7,10	12,90
4,0	7,71	12,29
4,2	8,28	11,72
4,4	8,82	11,18
4,6	9,35	10,65
4,8	9,86	10,14
5,0	10,30	9,70
5,2	10,72	9,28
5,4	11,15	8,85
5,6	11,60	8,40
5,8	12,09	7,91
6,0	12,63	7,37
6,2	13,22	6,78
6,4	13,85	6,15
6,6	14,55	5,45
6,8	15,45	4,55
7,0	16,47	3,53
7,2	17,39	2,61
7,4	18,17	1,83
7,6	18,73	1,27
7,8	19,15	0,85
8,0	19,45	0,55

Q: <https://de.wikipedia.org/wiki/Phosphat-Citrat-Puffer>

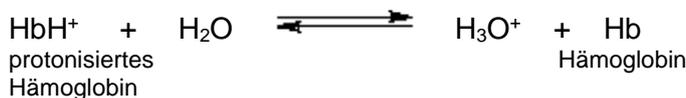
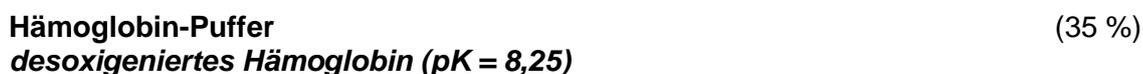
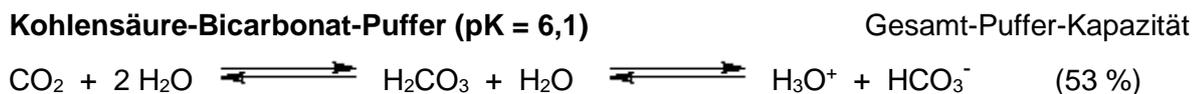
Name	Säure		pK _s	Base		pK _B
Perchlorsäure	HClO ₄		-9	ClO ₄ ⁻		
Chlorwasserstoffsäure	HCl		-6	Cl ⁻		
Schwefelsäure	H ₂ SO ₄		-3	HSO ₄ ⁻		
Hydronium-Ion	H ₃ O ⁺		-1,74	H ₂ O		
Salpetersäure	HNO ₃		-1,32	NO ₃ ⁻		
Hydrosulfat-Ion	HSO ₄ ⁻		1,92	SO ₄ ²⁻		
Fluorwasserstoff	HF		3,1	F ⁻		
Schwefelwasserstoff	H ₂ S		7,06	HS ⁻		
Ammonium-Ion	NH ₄ ⁺		9,21	NH ₃		
Hydrogencarbonat-Ion	HCO ₃ ⁻		10,4	CO ₃ ²⁻		
Hydrogenphosphat-Ion	HPO ₄ ²⁻		12,32	PO ₄ ³⁻		
Wasser	H ₂ O		15,74	OH ⁻		
Hydroxid-Ion	OH ⁻		24	O ²⁻		

Blut – ein ganz spezieller Saft

Unser Blut ist sehr starken Beeinflussungen ausgesetzt. Nach der Nahrungs-Aufnahme kommen Aminosäuren (aus den aufgespaltenen Proteinen) und Fettsäuren dazu. Durch die Atmung steigt der CO₂-Pegel im Blut, was mit einer verstärkten Bildung von Kohlensäure und Hydrogencarbonat verbunden ist. Weiterhin müssen Phosphorsäure (Phosphat), Milchsäure aus den Muskeln usw. usf. transportiert werden. Ammonium-Ionen entstehen im Zusammenhang mit dem Abbau der Aminosäuren. Alles dies würde den pH-Wert eines ungepufferten Blutes ständig in breiten Grenzen schwanken lassen. Die vielen – vom Blut abhängigen – Prozesse müssten sich ständig auf wechselnde Bedingungen einstellen.

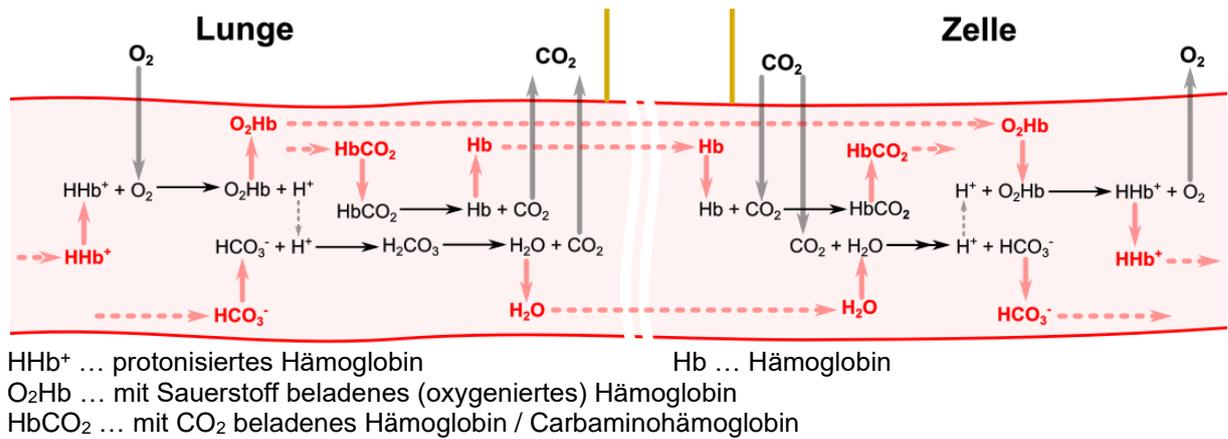
Unser Blut ist ein sehr gutes Puffer-System. Der pH-Wert liegt bei 7,4 und schwankt bei einem gesunden Menschen nur um plus/minus 0,03. Unbedenklich sind Schwankungen von plus/minus 0,05. Größere Schwankungen sind Lebens-bedrohlich. Bei einer Versauerung (Übersäuerung) sprechen die Mediziner z.B. von einer **Azidose**. Die Erhöhung des pH-Wertes nennt man **Alkalose**.

Im Blut finden wir die folgenden Puffer-Systeme:



Säure-Base-Reaktion im Rahmen der Puffer-Funktionen laufen über die Reste der Aminosäuren (z.B. Asparaginsäure, Lysin) ab. In diesen befinden sich u.a. freie Säure- und basische Amino-Gruppen, die schwache Säuren oder Basen darstellen.





Einfluss des Cohlendioxi'ds aus
 der Luft auf den pH

$p[CO_2]$ Partial-Druck von Cohlendioxi'd in mmHg
 $c[HCO_3^-]$ Bicarbonat-Wert des Blut's in mM

$$pH = 6,1 + \log \frac{c[HCO_3^-]}{p[CO_2]}$$

der Boden als Puffer-System

unterschiedliche Boden-Typen haben unterschiedliche pH-Werte
 von schwach sauer bis schwach basisch
 meist mehrere Puffer-System aktiv
 unterschiedliche Pflanzen benötigen unterschiedliche pH-Werte im Boden (→ Ökologie (To-
 leranz, ökologische Potenz, Zeiger-Arten, ...))

dominierendes Puffer-System ist Kohlensäure-Hydrogencarbonat-Carbonat-System

relativ starke Beeinflussung durch:

- Düngung
- Kalkung
- Torf-Zusatz

Kalk fördert Wurzel-Wachstum

in sauren Böden sind Ton-Minerale und Humus-Säuren entscheidend am Puffer-System be-
 teiligt

Ton-Minerale fungieren als Ionen-Austauscher
 binden je nach pH unterschiedliche Kationen

hydratisierte Eisen- und Aluminium-Ionen wirken mit ihren korrespondierenden Basen als
 weiteres Puffer-System

Puffer-Systeme in Industrie und Technik

Produktion von Chemie-Fasern, Plasten und Elasten

Herstellung von Medikamenten

Galvanisierung (→ [6.2.y.8. Galvanisation](#))

Relative Stärke von BRÖNSTED-Säure-Base-Paaren

	K _S [mol/l]	pK _S	korrespondierende		pK _B	K _B [mol/l]	
			Säure	Base			
stärker als H ₃ O ⁺	1,00*10 ¹⁰	-10	HClO ₄	ClO ₄ ⁻	24	1,00*10 ⁻²⁴	sehr schwach
	1,00*10 ⁹	-9	HBr	Br ⁻	23	1,00*10 ⁻²³	
	1,00*10 ⁶	-6	HCl	Cl ⁻	20	1,00*10 ⁻²⁰	
	1,00*10 ³	-3	H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻	17	1,00*10 ⁻¹⁷	
sehr stark	5,50*10 ¹	-1,74	H ₃ O ⁺	H ₂ O	15,74	1,82*10 ⁻¹⁶	sehr schwach
	2,09*10 ¹	-1,32	HNO ₃	NO ₃ ⁻	15,32	4,79*10 ⁻¹⁶	
	-1	0	HClO ₃	ClO ₃ ⁻	14	1,00*10 ⁻¹⁴	
stark	3,89*10 ⁻²	1,42	(COOH) ₂	(COO) ₂ ²⁻	12,58	2,63*10 ⁻¹³	schwach
	1,55*10 ⁻²	1,81	H ₂ SO ₃	HSO ₃ ⁻	12,19	6,46*10 ⁻¹³	
	1,20*10 ⁻²	1,92	HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	12,08	8,32*10 ⁻¹³	
	7,58*10 ⁻³	2,12	H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	11,88	1,26*10 ⁻¹²	
	7,94*10 ⁻⁴	3,10	[Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺	[Fe(OH)(H ₂ O) ₅] ²⁺	10,9	2,34*10 ⁻¹¹	
	4,27*10 ⁻⁴	3,37	HNO ₂	NO ₂ ⁻	10,63	2,82*10 ⁻¹¹	
	3,55*10 ⁻⁴	3,45	HF	F ⁻	10,55	5,00*10 ⁻¹¹	
	2,00*10 ⁻⁴	3,7	HCOOH	HCOO ⁻	10,3	5,62*10 ⁻¹¹	
mittelstark	1,78*10 ⁻⁵	4,75	CH ₃ -COOH	CH ₃ -COO ⁻	9,25	5,62*10 ⁻¹⁰	mittelstark
	1,41*10 ⁻⁵	4,85	[Al(H ₂ O) ₆] ³⁺	[Fe(OH)(H ₂ O) ₅] ²⁺	9,15	7,08*10 ⁻¹⁰	
	3,02*10 ⁻⁷	6,52	H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻	7,48	3,30*10 ⁻⁸	
	1,23*10 ⁻⁷	6,91	HSO ₃ ⁻	SO ₃ ²⁻	7,09	8,13*10 ⁻⁸	
	9,12*10 ⁻⁸	7,04	H ₂ S	HS ⁻	6,96	1,10*10 ⁻⁷	
	6,17*10 ⁻⁸	7,21	H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻	6,79	1,62*10 ⁻⁷	
	2,95*10 ⁻⁸	7,53	HClO	ClO ⁻	6,47	3,39*10 ⁻⁷	
schwach	5,62*10 ⁻¹⁰	9,25	NH ₄ ⁺	NH ₃	4,75	1,78*10 ⁻⁵	stark
	2,19*10 ⁻¹⁰	9,66	H ₄ SiO ₄	H ₃ SiO ₄ ⁻	4,34	4,57*10 ⁻⁵	
	3,98*10 ⁻¹⁰	9,40	HCN	CN ⁻	4,60	2,51*10 ⁻⁵	
	5,62*10 ⁻¹¹	10,25	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	3,75	1,78*10 ⁻⁴	
	2,40*10 ⁻¹²	11,62	H ₂ O ₂	HO ₂ ⁻	2,38	4,17*10 ⁻³	
	1,10*10 ⁻¹²	11,96	HS ⁻	S ²⁻	2,04	9,12*10 ⁻³	
	2,14*10 ⁻¹³	12,67	HPO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	1,33	4,68*10 ⁻²	
sehr schwach	1,00*10 ⁻¹⁴	14	[Na(H ₂ O) ₆] ⁺	[Na(OH)(H ₂ O) ₅]	0	1	sehr stark
	1,82*10 ⁻¹⁶	15,74	H ₂ O	OH ⁻	-1,74	5,50*10 ¹	
	1,26*10 ⁻¹⁶	15,90	CH ₃ CH ₂ OH	CH ₃ CH ₂ O ⁻	-1,90	7,94*10 ¹	
	1,00*10 ⁻²³	23	NH ₃	NH ₂ ⁻	-9	1,00*10 ⁹	stärker als OH ⁻
	1,00*10 ⁻²⁴	24	OH ⁻	O ²⁻	-10	1,00*10 ⁹	
	1,00*10 ⁻⁴⁰	40	H ₂	H ⁻	-26	1,00*10 ²⁶	
	1,00*10 ⁻⁴⁸	48	CH ₄	CH ₃ ⁻	-34	1,00*10 ³⁴	

Daten-Q: /19, S. 204f; 22, S. 147; de.wikipedia.org/

weitere Werte: <http://www.chemieonline.de/labor/pkx.php?typ=pks>,

<http://www.periodensystem-online.de/index.php?sel=wertdesc&prop=pKs-Werte&show=list&id=acid>

<http://www.periodensystem-online.de/index.php?sel=wertdesc&prop=pKs-Werte&show=list&id=acid>

Versuch: Konzentrations-Bestimmung einer Natriumacetat-Lösung

Durchführung:

- Versuch sollte konduktometrisch (per Leitfähigkeits-Messung) verfolgt werden
- eine Daten-Aufzeichnung mit Daten-Logger / Messwert-Erfassungssystem / geeignetem Taschenrechner wird empfohlen
- Bürette mit 1M Salzsäure füllen
- in einen ERLLENMEYER-Kolben oder ein hohes Becherglas 10 ml einer "unbekannten" Natriumacetat-Lösung füllen und Sensor eintauchen
- in 0,5 ml-Schritten Salzsäure dazugeben und die Leitfähigkeit erfassen (Wenn sich die Meßwerte stärker ändern, dann können auch kleinere Schritte gemacht werden!)



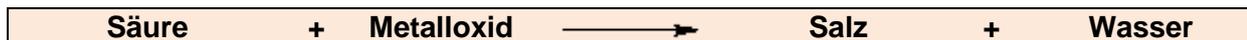
Aufgaben:

1.

komplexe Aufgaben:

1. In der Natur – z.B. in Seen – spielen Säure-Base-Gleichgewichte eine wichtige Rolle. Von größerer Bedeutung ist dabei das Gleichgewicht zwischen Carbonat und Hydrogencarbonat als Puffer-System.
 - a) Formulieren Sie für den Carbonat-Hydrogencarbonat-Puffer geeignete Reaktions-Gleichungen!
 - b) Aus jeweils 10 g festem Kaliumcarbonat und Kaliumhydrogencarbonat wird durch Zugabe von Wasser ein halber Liter Puffer-Lösung hergestellt. Berechnen Sie den pH-Wert des Puffers!
 - c) Berechnen Sie den pH-Wert der Puffer-Lösung, wenn zu 200 ml des Puffer's noch 20 ml 1 M Kaliumhydroxid-Lösung gegeben werden! (Die Veränderung der Puffer-Konzentrationen kann vernachlässigt werden.)
 - d) Zeigen Sie an einem Stapel-Modell die Veränderungen im Puffer, wenn verdünnte Salzsäure zugesetzt wird!
2. Im Labor wird eine 0,2 M Lösung von Propansäure (auch Propionsäure) untersucht. Dazu werden
 - a) festes Natriumpropionat
 - b) Natriumhydroxid-Plätzchen
 - c) Chlorwasserstoff-Gasdazugegeben / eingeleitet.
 - 2.1. Berechnen Sie den pH-Wert und den Protolyse-Grad für die originale Propansäure-Lösung!
 - 2.2. Welche Auswirkungen haben die Zugaben auf den pH-Wert des Gemisches? Erklären Sie mit Hilfe geeigneter Reaktions-Gleichungen!
 - 2.3. Machen Sie für alle Lösungen / Gemische Aussagen über die Lage der Gleichgewichte!
 - 2.4. Ihre Aufgabe ist es, genau 1 Liter der zu nutzenden Propansäure-Lösung (mit exakter Konzentration) herzustellen. Beschreiben und erläutern Sie Ihr Vorgehen!
- 3.
4. Eine Natriumhydrogencarbonat-Lösung wird mit 10,2 ml einer Salzsäure-Lösung (1 mol/l) bis zum Äquivalenz-Punkt titriert.
 - a) Stellen Sie die Dissoziations-Gleichung für das Natriumhydrogencarbonat auf und erklären Sie (ev. unter Zuhilfenahme weiterer Gleichungen) den basischen Charakter der Lösung!
 - b) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für die Titration!
 - c) Berechnen Sie die Masse des Natriumhydrogencarbonat's, die sich in der titrierten Lösung befunden hat!
 - d) Bei Natriumhydrogencarbonat kann auch eine Titration mit Natronlauge (0,3 mol/l) durchgeführt werden. Berechnen Sie den pH-Wert des Äquivalenz-Punktes!

6.1.4. Zusammenfassung: Bildungs-Möglichkeiten von (anorganischen) Salzen



Aufgaben:

1. Geben Sie jeder Salzbildungs-Möglichkeit zwei Beispiele mit Wort- und chemischer Gleichung an!
2. Geben Sie die Gleichung für die Bildung eines Salzes über alle Möglichkeiten an!

6.2. Redox-Reaktionen / Reaktionen mit Elektronen-Übergang



Der Begriff **Redox**-Reaktion leitet sich aus der Kombination der Wortstämme von **Reduktion** und **Oxidation** ab.

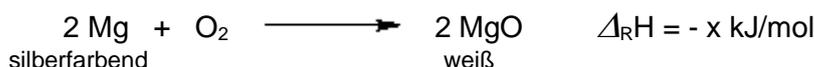
In der alchemistischen Lehre und bei den Chemikern des 18. und 19. Jahrhunderts waren die Oxydationen und Reduktionen sehr intensiv betrachtet Vorgänge. Sie waren relativ gut experimentell realisierbar und reproduzierbar. Solche Reaktionen, wie die Bildung und Zerlegung von Quecksilber-Oxyd fesselten ganze Chemiker-Generationen. Im gewissen Sinne stellen die Oxydationen und Reduktionen die Basis-Reaktionen der empirischen Chemiker dar. Später kamen dann Reaktionen mit anderen Elementen als Sauerstoff und Wasserstoff dazu.

6.2.1. klassische Betrachtung von Oxidation und Reduktion

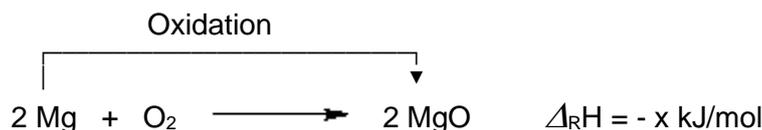


Die Oxidation (früher auch Oxydation) ist uns als Verbrennung sicher noch in Erinnerung. Kaum jemand kann das Experiment vergessen, bei dem der Chemie-Lehrer ein Stück Magnesium verbrannt hat. Auch der Hinweis, nicht direkt in die Flamme zu schauen, ist legendär. Aber die gleißende Flamme hatte eine unüberwindliche Anziehungskraft.

Als chemische Gleichung ausgedrückt sieht die Reaktion dann so aus:



Das Reaktions-Produkt heißt Magnesiumoxid. Magnesium wurde mit anderen Worten **oxidiert**. Die ältere Schreibweise Oxydation statt Oxidation wird heute noch ab und zu für die Reaktion von Stoffen mit Sauerstoff genutzt. In diesem Skript nutzen wir nur die moderne und weitergefaste Schreibweise Oxidation. Dazu kommen wir später noch genauer.



Das Metalloxid könnte man nun lösen und so eine Base herstellen ([→ 6.1. Säure-Base-Reaktionen / Reaktionen mit Protonen-Übergang](#)).

Aber was passiert mit dem Sauerstoff? Wie heißt die Reaktion aus seiner Sicht?

Ein anderes klassisches Beispiel aus der Schul-Chemie ist die Verbrennung von Schwefel zu Schwefeldioxid. Dieses wurde dann z.B. in Wasser gelöst um eine Säure zu erhalten.



Auch hier können wir die Oxidation als Reaktion deutlich erkennen:



Aufgaben:

1. Stellen Sie die Gleichungen für die Verbrennung / Oxidation der folgenden Stoffe auf!

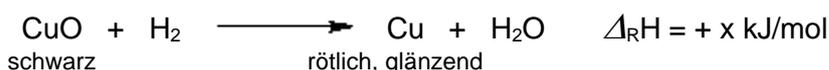
- a) Kohle (Cohlenstoff) b) Wasserstoff c) Phosphor (z.B. weißer)
d) Eisen e) Cohlenmonoxid f) Propan

2. Ermitteln Sie, ob es sich jeweils um endo- oder exotherme Reaktionen handelt!

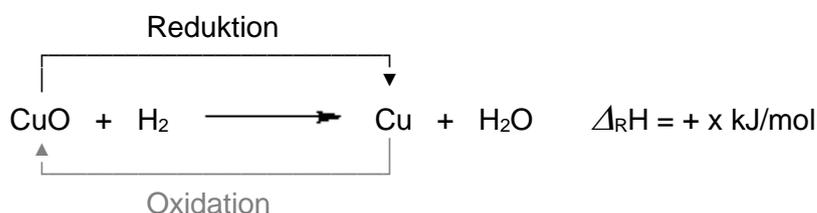
Wie Sie sicher festgestellt haben, sind alle Oxidationen mehr oder weniger starke exotherme Reaktionen. Die meisten sind sogar sehr stark exotherm, weshalb wir sie ja auch gerne für Energie- bzw. Wärme-Gewinnung nutzen (z.B. Verbrennen von Kohle oder Propan).

Auch die Verbrennung von Eisen ist stark exotherm. Man darf sich bei der einfachen (langsamen) Oxidation (Rosten des Eisens) nicht täuschen lassen. Der Vorgang läuft so langsam ab, dass es zu keiner deutlichen Erwärmung kommt. Die abgegebene Energie wird viel zu schnell von der Umgebung aufgenommen.

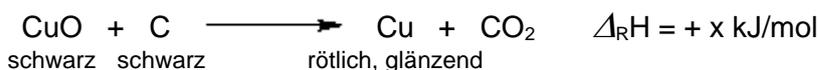
Auch Reduktionen sind schon Gegenstand der Schul-Chemie gewesen. Einer der bekanntesten Reaktionen ist die Überleitung von Wasserstoff-Gas über schwarzem Cupfer(II)-oxid:



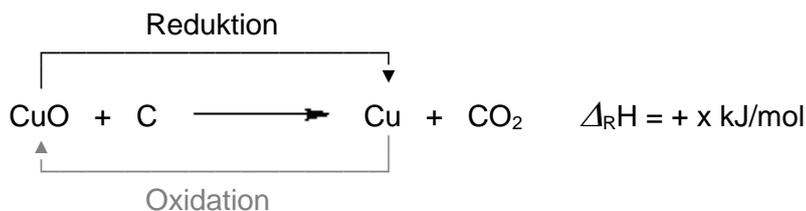
Aus dem oxidierten Cupfer wird elementares Cupfer. Eine Reduktion ist also eine umgekehrte Oxidation:



In einigen Fällen ist auch die Reduktion von schwarzem Cupfer(II)-oxid mit Cohlenstoff gezeigt worden:



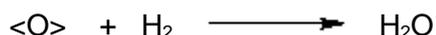
Auch in diesem Beispiel lässt sich die Reduktion als Umkehrung der Oxidation gut erkennen:



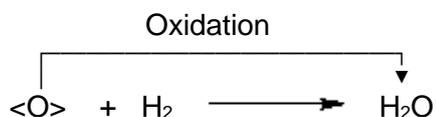
In beiden Fällen sprechen wir von der Reduktion des Cupferoxids.

Aber zurück zu unserem ersten Beispiel ($\text{CuO} + \text{H}_2$). Was für eine Reaktion ist es für den Wasserstoff?

Schaut man sich das genauer an, dann sieht man hier:



Das ist doch eine Oxidation. Der Wasserstoff wird durch den Sauerstoff aus dem Cupferoxid oxidiert.



Zumindestens bei der Reduktion von Cupfer(II)-oxid mit Wasserstoff bzw. Kohlenstoff läuft parallel auch eine Oxidation ab.

Egal welche Oxidation (oder Reduktion) wir untersuchen, es ist immer eine Reduktion (bzw. Oxidation) dabei, die quasi gleichzeitig abläuft. Deshalb spricht man gemeinschaftlich von **Redox-Reaktion**. In einer ersten Assoziation könnten wir nun schließen, dass Redox-Reaktionen vielleicht Reaktionen mit Sauerstoff-Austausch sind.

Somit könnten wir auch die klassischen Definitionen für Oxidation und Reduktion angeben:

Definition(en): Oxidation (Oxydation)

Eine Oxidation ist eine chemische Reaktion, bei der Sauerstoff aufgenommen / gebunden wird.

Definition(en): Reduktion

Eine Reduktion ist eine chemische Reaktion, bei der aus einem Stoff Sauerstoff entzogen wird.

Eine Reduktion ist die Umkehrung einer Oxidation.

Definition(en): Redox-Reaktion

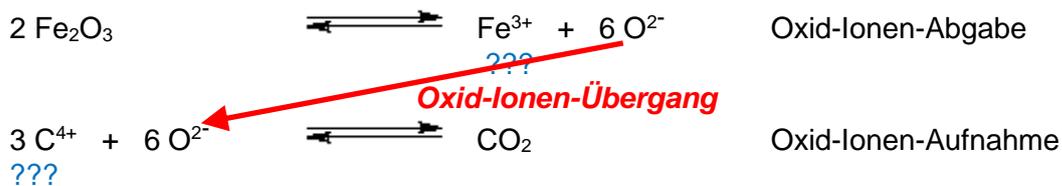
Eine Redox-Reaktion ist eine chemische Reaktion, bei der Sauerstoff zwischen zwei Stoffen ausgetauscht wird.

Redox-Reaktionen sind chemische Reaktionen, bei denen eine Oxidation und eine Reduktion gekoppelt ablaufen.

Zwar kann man Redox-Reaktion genauso wie die Säure-Base-Reaktion als Sauerstoff oder Oxid-Ionen-Übergangs-Reaktion darstellen.



Teilreaktionen:



Zusammenfassung:

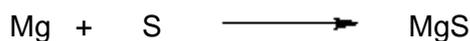


Aber irgendwie trifft das nicht den Kern der Reaktion. Die anderen Reaktions-Partner werden ebenfalls sehr stark verändert. Da entstehen Ionen bzw. werden gebraucht, deren Herkunft wir gar nicht klären können. Das alles wird in klassischen Redox-Reaktionen kaum deutlich. Ein deutliches Zeichen, dass hier etwas nicht stimmt, sind unterschiedlichen Stoff- und Zusammenfassungen-Gleichungen.

Desweiteren findet man viele ähnlich ablaufende Reaktionen, die gar nichts mit Sauerstoff zu tun haben, z.B.:



und



Hier müsste man nun wieder eine neue Reaktions-Art einführen, was aber dem Systematisierungs-Anspruch der Wissenschaft Chemie widerspricht.

Wir brauchen also eine bessere Erklärung bzw. Theorie zum Vorgang Redox-Reaktion.

Die hier besprochene Betrachtung von Oxidation und Reduktion geht ganz wesentlich auf LAVOISIER zurück. Er widerlegte die bis dahin anerkannte Phlogiston-Theorie (s.a. folgender Exkurs).

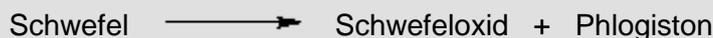
Exkurs: die Phlogiston-Theorie

auch Caloricum, Terra pinguis
phlox, griech.: Flamme

Ausgangspunkt war die Beobachtung, dass i.A. bei der Verbrennung von vielen Stoffen (hauptsächlich Nichtmetalle) nur wenig Rückstand (z.B. Asche) zurück blieb
Feuer war nach der antiken "Vier-Elemente"-Lehre ein Grundstoff verstanden, der bei der Verbrennung (u.a. als Wärme) frei wurde

war nach den alchemistischen Theorien des 17. und 18. Jhd. der Stoff, der beim Verbrennen aus eines (anderen) Stoffes entweicht. Das Phlogiston sollte dem brennbaren Stoff innewohnen oder ihm beim Erwärmen zugeführt worden sein. Phlogiston sollte auch die Gärung sowie Fäulnis und Verwesung von Pflanzen und Tieren fördern.

Einige Stoffe – die bekannten **Nichtmetalle**, wie z.B. Schwefel und Kohle – verbrannten fast ohne Rückstände. Das war für die Vertreter der Phlogiston-Theorie ein Zeichen für viel enthaltenes Phlogiston in der Ursprungs-Substanz.

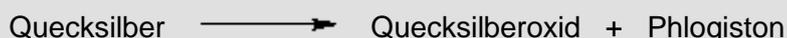


Andere Stoffe verbrannten unter Bildung eines erdigen Pulvers / Rückstandes. In diesen Stoffen sollte vorher weniger Phlogiston enthalten gewesen sein.



Metalle die langsamer oder gar nicht verbrannten wurden als edel bezeichnet und enthielten nach der Theorie sehr wenig oder gar kein Phlogiston. Zu den bekannten edlen Metallen zählte man damals vor allem Gold und Silber.

Eines der beliebtesten Beispiele der Alchemisten war die die Reaktion von flüssigem, silberglänzenden Quecksilber zu pulvrigen orangen Quecksilberoxid:



Hier konnte man auch schön die umgekehrte Reaktion beobachten:

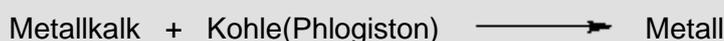


Entsprechend sollten auch die anderen Reaktionen unter Verbrauch von Phlogiston – sozusagen umgekehrt – ablaufen:



Erhitzte man also edle Metalle, dann wurden diese durch Übergabe von Phlogiston (aus der Kohle) "wiederbelebt".

allg.:



ausgearbeitet von Johann Joachim BECHER (1635 – 1682) und Georg Ernst STAHL (1659 –

1734)

gegen diese Theorie sprachen Massenbestimmungen (Wiegungen) denn dort maß man genau das Gegenteil; bei der Verbrennung (Oxydation) wurden die Oxide schwerer und die Oxide bei der Reaktion (Reduktion; Wiederbelebung) mit Kohle leichter

Die Vertreter der Phlogiston-Theorie reagierten auf widersprüchlichen Masse-Bestimmungen damit, indem sie postulierten, dass das Phlogiston von Natur aus leichter sei. Die Masse-Bestimmungen wurde auch als Zufalls-Ergebnisse depharmiert und die qualitativen Beobachtungen über die quantitativen gestellt.

Endgültig wurde die Phlogiston-Theorie durch LAVOISIER (1743 – 1794) abgelöst, der die Entdeckung des Sauerstoff's (1771 (SCHEELE) u. unabh. 1774 (PRIESTLEY)) in eine neue Theorie der Verbrennung einordnete; ein weiterer wichtiger Beitrag zum Verständnis der Oxydation und Reduktion ergab sich aus dem "Gesetz von der Erhaltung der Masse" welches LAVOISIER (1789) ebenfalls entdeckte.

LOMONOSSOV () fand das "Gesetz von der Erhaltung der Masse" etwas früher (1748), weshalb es heute nach ihm benannt ist

Ursprünglich wurde der – noch unbekannte "Sauerstoff" – von EMPEDOKLES als "Feuerstoff" eben von STAHL als "Phlogiston" und von SCHEELE und PRIESTLEY unabhängig voneinander auch als "Feuerluft" bezeichnet

ein Rest der Theorie hielt sich noch lange, da man das Phlogiston dann als Wärmestoff verstand

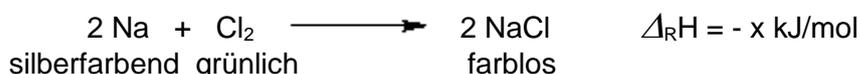
damit war dann endgültig Schluss, als man die Wärme als Teilchen-Bewegung aufklärte

6.2.2. die moderne Betrachtung von Oxidation und Reduktion



Es gibt aber auch andere Reaktionen, die vergleichbar zu den oben besprochenen Vorgängen ablaufen, ohne dass aber Sauerstoff beteiligt ist:

z.B. die Verbrennung von Natrium in Chlor:
Natrium "brennt" mit heller gelber Flamme im Chlor-Gas.



Auch die Reaktion von Schwefel und Eisen (vielen vielleicht auch aus dem Anfangs-Unterricht Chemie bekannt) gehört dazu:

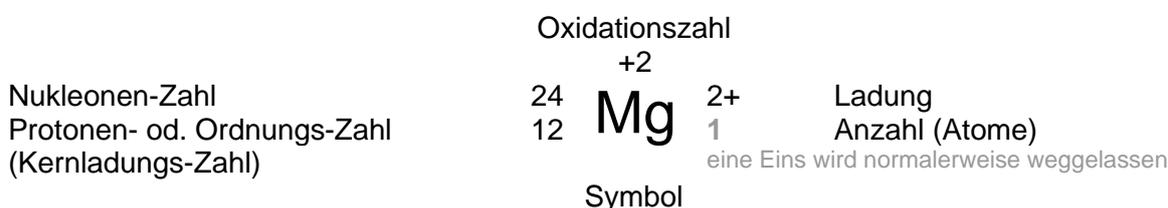


Beide Reaktionen haben recht viele Ähnlichkeiten mit den vorweg beschriebenen Oxidationen und Reduktionen. Es wäre nun eine zu klärenden Frage, ob es sich hier auch praktisch um Oxidationen und Reduktionen handelt, obwohl eben kein Sauerstoff wandert. Es müsste dann geklärt werden, was der Kern der Reaktion von Oxidation und Reduktion ist bzw. was hier ev. wandert, wenn es nicht der Sauerstoff ist.

Ein erster Ansatz könnte die Erkenntnis sein, dass bei vielen der oben genannten Reaktionen, als Reaktions-Produkte kristalline, Salz-ähnliche Stoffe entstehen. Dies kann man zwar nicht verallgemeinern, aber es treten zu mindestens polare Bindungen auf. Hier können wir weiter nachhaken. Wenn Ionen entstehen, dann müssten Elektronen gewandert sein. Ein solcher Sachverhalt würde ja auch konform zu unseren Betrachtungen zu den verschiedenen Bindungen sein (→ [3.4.2. Ionen-Bindung \(Ionen-Beziehung\)](#)). Dort hatten wir festgestellt, dass einige Elemente ein sehr starkes Bestreben haben, Elektronen abzugeben oder aufzunehmen. Wenn wir diesen Gedanken weiter spielen, dann könnten wir uns zu mindestens behelfsmäßig und kurzzeitig vorstellen, alle Stoffe (außer den Elementen) würden aus Ionen bestehen.

Solche oder ähnliche Gedanken könnten zu den **Oxidationszahlen** geführt haben. Die Oxidationszahlen sind ein theoretisches Modell, bei dem man sich die einzelnen Bestandteile einer Verbindung entweder als "gedachte" Ionen oder als neutrale Atome (z.B. bei Elementen) vorstellt. Nicht-elementare Verbindungen werden immer so behandelt, als würden sie aus Ionen bestehen. Oxidationszahlen (OZ) werden genau über das Element-Symbol geschrieben. Es werden arabische Ziffern benutzt (zur Erinnerung: römische Ziffern beschreiben die Wertigkeit!). Die scheinbare Ladung wird vor der Ziffer notiert. (In einigen älteren Lehrbüchern werden traditionell römische Zahlen für die Oxidationszahlen benutzt. Prüfen Sie einfach, wie der jeweilige Autor das macht. Am Prinzip ändert sich dadurch gar nichts!)

erweiterte Symbol-Schreibweise in der Chemie:



Definition(en): Oxidationszahl

Die Oxidationszahl beschreibt modellhaft die Ladung eines Atoms in einem Molekül oder einer Bau-Einheit, wenn man annimmt, das Molekül bzw. die Bau-Einheit wäre aus Ionen aufgebaut.

Die Oxidationszahl ist die formale Ladung, die ein Atom innerhalb einer Verbindung (unter Beachtung der Ladungszuordnung entsprechend der Elektronegativität) haben würde.

Die Vergabe der Oxidationszahlen erfolgt nach einfachen Regeln, die der Reihe nach abgearbeitet werden müssen! Es gibt also Regeln mit einem höheren Rang! Diese stehen zuerst im Regelwerk:

Regel zur Festlegung von Oxidationszahlen:

1. Elemente erhalten die Oxidationszahl ± 0
2. bei einatomigen Ionen entspricht die Oxidationszahl der Ionen-Ladung
3. die Summe aller Oxidationszahlen einer Verbindung muss die Ladung des Ions bzw. Teilchens (des Moleküls bzw. der Baueinheit) widerspiegeln
4. Metalle haben in Verbindungen immer positive Oxidationszahlen
5. Wasserstoff in Verbindungen hat in der Regel die Oxidationszahl +1 (Ausnahme Metall-Hydride: -1)
6. Sauerstoff in Verbindungen hat in der Regel die Oxidationszahl -2 (mögliche Ausnahme Peroxide: -1)
7. in organischen Verbindungen wird die Oxidationszahl immer für jedes Kohlenstoff-Atom einzeln ermittelt; die Summe der Oxidationszahlen der gebundenen Atome (außer, die anderer C-Atome) muss 0 bzw. die lokale Ladung ergeben

Aufgaben:

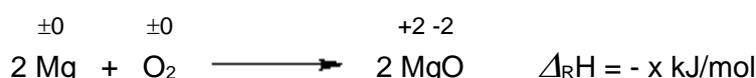
1. Ermitteln Sie für die nachfolgenden Stoffe und Teilchen die Oxidationszahlen für jedes Element! Begründen Sie warum Sie die jeweilige Oxidationszahl gewählt haben bzw. welche Regel Sie angewandt haben!

Fe H₂ N₂ HCl NaCl MgSO₄ H₃PO₄ H₂PO₄⁻ CH₃-CH₂OH NO₂ NO₃⁻ Al³⁺ HSO₃⁻

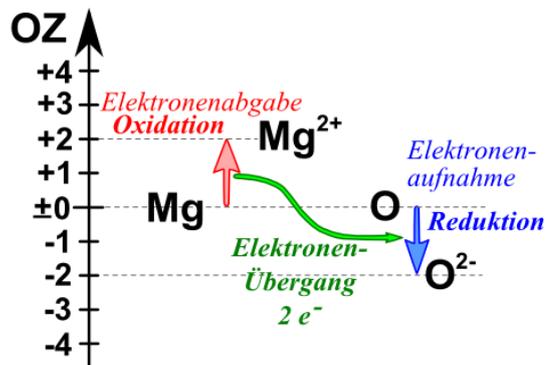
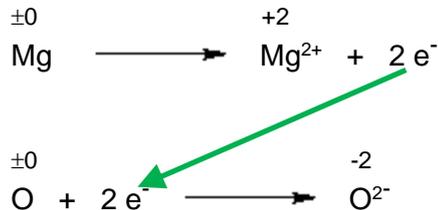
2. Bestimmen Sie die Oxidationszahlen in den folgenden Stoffen für jede Atom-Art!

Al O₂ MgO AlCl₃ Na⁺ Br⁻ OH⁻ H₃O⁺ SO₃²⁻ NO₂⁻ HCO₃⁻ H₂O₂
C CH₄ H₃C-CH₂OH H₃C-COOH H₃C-CH₂-CH=CH-CH₂-CHO Cl₂CH-CH₂Br
(CH₃-CH₂-COO)₂Mg

Nutzen wir nun die Oxidationszahlen zur weiteren Untersuchung unserer Beispiel-Reaktionen:



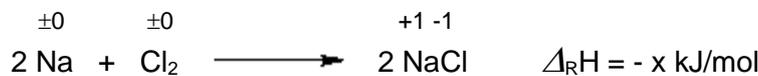
Bei Magnesium hat sich die Oxidationszahl während der Reaktion erhöht. Das war in der klassischen Betrachtung die Oxidation. Die Reduktion am Sauerstoff ist von einer Verkleinerung der Oxidationszahl begleitet. Betrachtet man für die Aufklärung der Bindungsverhältnisse die Differenz der Elektronegativität im Magnesiumoxid, dann können wir eine Ionen-Bindung feststellen. Somit lassen sich zwei Ionen-Bildungen als Teil-Reaktionen aufstellen:



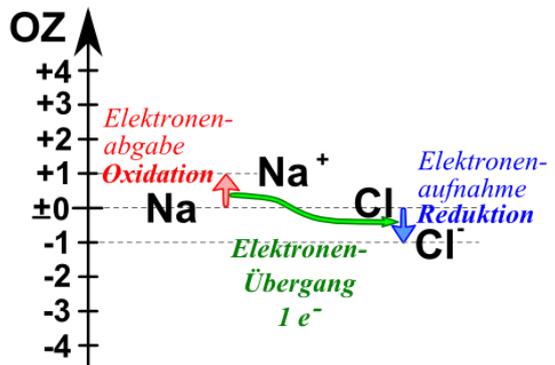
Vergrößerung der Oxidationszahl
Elektronen-Abgabe → Oxidation

Verringerung der Oxidationszahl
Elektronen-Aufnahme → Reduktion

Schauen wir als zweites Beispiel kurz die Reaktion von Natrium mit Chlor an.

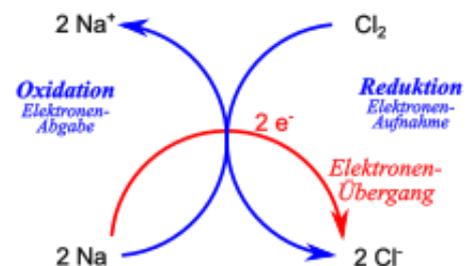
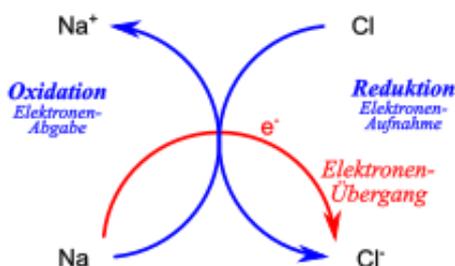
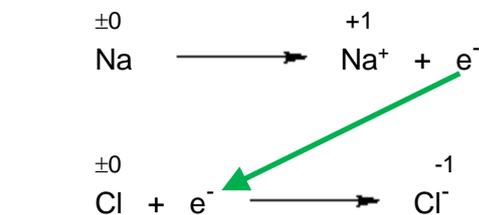


Für Natrium und Chlor ändert sich die Oxidationszahl jeweils um eine Stufe. Es handelt sich also um einen Ein-Elektronen-Übergang. Das Aufstellen der Teilgleichungen für Oxidation und Reduktion ist erst einmal nicht weiter kompliziert. Hier ist schön zu erkennen, dass für eine Oxidation nicht wirklich auch Sauerstoff gebraucht wird. Was notwendig ist, ist ein Stoff, welcher Elektronen abgeben kann.



Vergrößerung der Oxidationszahl
Elektronen-Abgabe → Oxidation

Verringerung der Oxidationszahl
Elektronen-Aufnahme → Reduktion



Kommen wir aber noch einmal auf die Magnesium-Verbrennung zurück. Elektronen-Abgabe (Oxidation) und Elektronen-Aufnahme (Reduktion) finden praktisch gleichzeitig statt. Sauerstoff kann und wird nur dann Oxid-Ionen bilden, wenn gleichzeitig das Magnesium die notwendigen Elektronen liefert. Das Magnesium gibt seine beiden Außen-Elektronen nicht ab, wenn da nicht ein Stoff wäre, der nach diesen Elektronen lechzt. Oxidation und Reduktion bedingen sich gleichermaßen. Deshalb spricht man eben auch von einer Redox-Reaktion. Redox-Reaktionen werden auch als Reaktionen mit Elektronen-Übergang bezeichnet.

Definition(en): Elektronen-Übergänge

Die Elektronen-Übergänge beschreiben die während einer Redox-Reaktion wandernden Elektronen.

Die Anzahl der abgegebenen Elektronen bei einem Atom entspricht dem Betrag der Differenz der Oxidationszahlen vor und nach der Reaktion.

Die Anzahl der insgesamt abgegebenen und aufgenommenen Elektronen ist gleich und entspricht den Elektronen-Übergängen.

Die Berechnung erfolgt am Einfachsten über das Kleinste gemeinsame Vielfache.

Definition(en): Oxidation

Eine Oxidation ist eine chemische Reaktion bei der ein Atom (aus einer Verbindung oder eines Elementes) Elektronen aufnimmt.

Die Oxidation ist die Teilreaktion einer Redox-Reaktion, bei der sich die Oxidations-Zahl eines Atoms erhöht.

Definition(en): Reduktion

Eine Reduktion ist eine chemische Reaktion bei der ein Atom (aus einer Verbindung oder eines Elementes) Elektronen abgibt.

Die Reduktion ist die Teilreaktion einer Redox-Reaktion, bei der sich die Oxidations-Zahl eines Atoms erniedrigt.

Definition(en): Redox-Reaktion

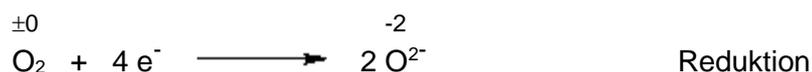
Eine Redox-Reaktion ist eine chemische Reaktion bei der Elektronen von einem Element auf ein anderes Element übertragen werden.

Redox-Reaktionen sind (chemische) Reaktionen mit einem Elektronen-Übergang.

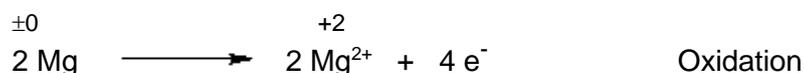
Redox-Reaktionen sind chemische Reaktionen, bei denen die Teilreaktionen Oxidation und Reduktion gemeinsam ablaufen.

Redox-Reaktionen sind chemische Reaktionen mit zwei entgegengesetzten Veränderungen der Oxidationszahlen (eines oder mehrerer Atome).

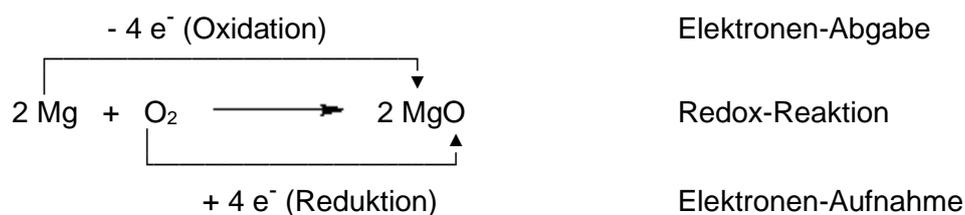
Beachten wir nun noch die Molekularität des benutzten Sauerstoffs, dann erhalten wir:



Die notwendigen vier Elektronen müssen von zwei Magnesium-Atomen stammen:



Fasst man nun die Teil-Gleichungen zusammen, dann erhalten wir wieder unsere "klassische" Reaktions-Gleichung:



Innerhalb der Gleichung werden durch die Seitenpfeile gleich noch die Teil-Reaktionen angedeutet.

Magnesium ist der Stoff, der die Elektronen abgibt, also selbst oxidiert wird. Einen solchen Stoff nennen wir Reduktionsmittel. Entsprechend ist Sauerstoff das Oxidations-Mittel, also der Stoff der selbst reduziert wird bzw. die Elektronen aufnimmt.

Definition(en): Oxidations-Mittel

Ein Oxidations-Mittel ist ein Stoff (Atom oder Atom-Gruppe), der Elektronen aufnimmt.

Das Oxidations-Mittel ist der Stoff, der in einer Redox-Reaktion (selbst) reduziert wird.

Ein Oxidations-Mittel bewirkt bei einem anderen Stoff die Elektronen-Abgabe.

Das Oxidationsmittel ist der Stoff, dessen Oxidationszahl während der Reaktion kleiner wird.

Definition(en): Reduktions-Mittel

Ein Reduktions-Mittel ist ein Stoff (Atom oder Atom-Gruppe), der Elektronen abgibt.

Das Reduktions-Mittel ist der Stoff, der in einer Redox-Reaktion (selbst) oxidiert wird.

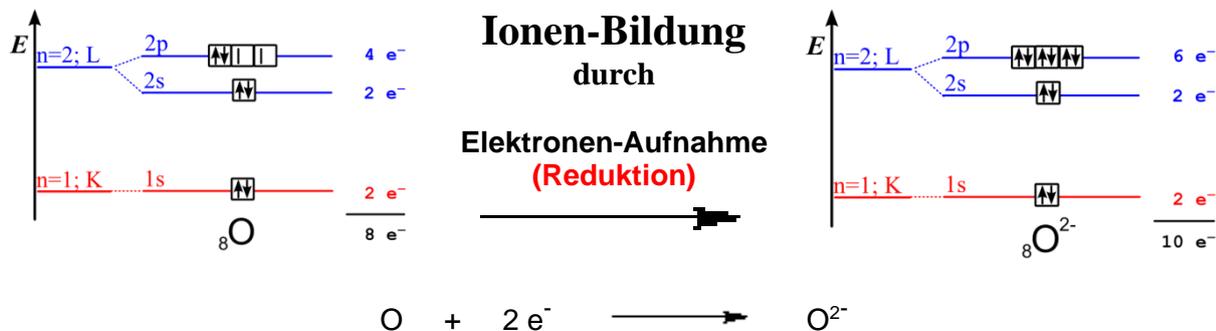
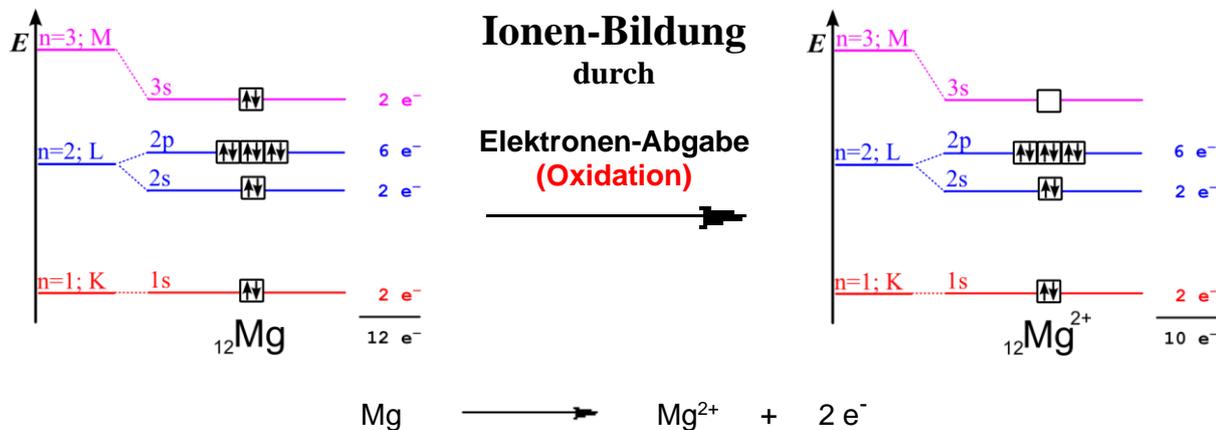
Ein Reduktions-Mittel bewirkt bei einem anderen Stoff die Elektronen-Aufnahme.

Das Reduktionsmittel ist der Stoff, dessen Oxidationszahl während der Reaktion größer wird.

Oftmals werden die Oxidations- und Reduktions-Mittel auch gleich mit in der chemischen Gleichung notiert:



Mit der Zuordnung oder Benennung von Magnesiumoxid müssen wir uns noch beschäftigen! Eine Erklärung der chemischen Vorgänge ist über die Ionen-Bildung anhand der Energie-Niveau-Schemata möglich (→ [3.2.1. Ionen-Bildung](#)).



Für beide Atome ergeben sich Abgabe bzw. Aufnahme von zwei Elektronen die nächstmöglichen stabilen Edelgas-Konfigurationen. Diese entsprechen den Ionen dieser Elemente.

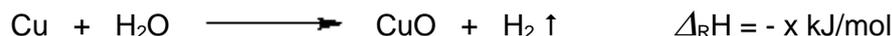
Aufgabe (für FREAKS):

Machen Sie Aussagen zur Größe der Magnesium- und der Oxid-Ionen (in Bezug zueinander und zum Ursprungs-Atom)! Begründen Sie ausführlich!

Sprechen wir nun über eins unserer Beispiele bei den klassischen Reduktionen:



Somit sollte auch die Gleichung (Rück-Reaktion):



und die dazu passende Redox-Gleichung:



gültig sein.

Tragen wir nun diese gerade ermittelten Reduktions- und Oxidationsmittel an die Hin-Reaktion, dann erhalten für jedes Element sowohl ein Reduktionsmittel und ein Oxidationsmittel. So etwas nennen wir ein korrespondierendes Redox-Paar oder Redox-System. Um unterschiedliche Redox-Paare in Gleichungen zu kennzeichnen, werden Indizes (z.B.: 1, 2, ...) benutzt. Damit erhalten wir eine Redox-Gleichung mit Kennzeichnung der Redoxpaare:



Zum Prüfen, ob es sich bei einer chemischen Reaktion wirklich um eine Redox-Reaktion handelt, bzw. welcher Teil jetzt genau die Oxidation oder die Reduktion ist, hat sich in der Chemie das Modell der Oxidationszahlen als sehr hilfreich herausgestellt.

Definition(en): korrespondierendes Redox-Paar / Redox-System

Ein korrespondierendes (auch: konjugiertes) Redox-Paar sind ein Reduktions-Mittel und eine Oxidations-Mittel, die durch einen Elektronen-Übergang ineinander übergehen. Das Reduktions-Mittel wird durch Elektronen-Abgabe zum Oxidations-Mittel. Ein Oxidations-Mittel wird durch Elektronen-Aufnahme zum Reduktions-Mittel.

Ein korrespondierendes Redox-Paar sind zwei Stoffe, die sich durch Elektronen-Übergang ineinander umwandeln können.

Materialien für das Distanz-Lernen

	#Tutorial: Schritt für Schritt Anleitung Redoxgleichung		
	[LehrerDigit@I]	🕒 5:30 min	****
	https://www.youtube.com/watch?v=zBvalMC-IKo		
	[]	🕒 min	*

Methoden: Aufstellen von Redox-Gleichungen

z.B. Reaktion von Cupfer(II)-sulfat mit Zink unter Ausfällung von rotem Cupfer-Schlamm

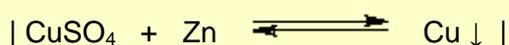
Grob-Schritte (Algorithmus):

1. Reaktions-Gleichung aufstellen
2. Oxidations-Stufen bestimmen
3. Teilreaktionen (Oxidation und Reduktion bzw. korrespond. Redox-Paare) aufstellen
4. Gesamt-Gleichung aufstellen (Addition der Teilreaktionen)

Notieren der Wort-Gleichung (aus der Aufgabe heraus)



Heraussuchen der Symbole / Formeln für die Stoffe (\rightarrow Tabellen, ev. selbst Aufstellen)



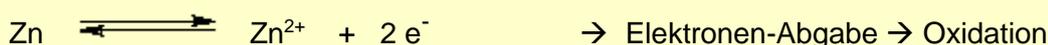
Ermitteln der Oxidationszahlen



Aufstellen der Teil-Gleichungen (um die Elektronen-Abgaben und -Aufnahmen zu ermitteln)



\rightarrow Ermitteln weiterer Stoffe / Möglichkeiten / Reaktionen mit ihren Symbolen / Formeln
(Zink ist unedel(er als Cupfer) \rightarrow kann oxidiert werden)



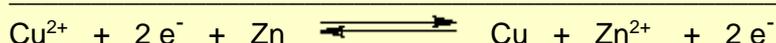
Ermitteln der Faktoren für die Stoffe über das Kleinste gemeinsame Vielfache (KGV) \rightarrow Elektronen-Übergänge

$$\begin{array}{rcl} 2 & * & 2 = 2 \text{ (KGV)} \\ 1 * 2 = & & 1 * 2 = 2 \end{array}$$

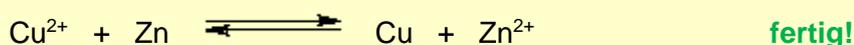
Benutzen der Faktoren für die Teil-Gleichungen



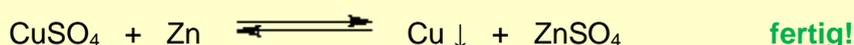
Zusammenfassen der beiden Teil-Gleichungen



Raus-Kürzen von Stoffen / Teilchen, die auf beiden Seiten vorkommen (Redox-Gleichung)



ev. Aufstellen der Stoff-Gleichung:



Methode: Schnell-Aufstellen von Redox-Gleichungen

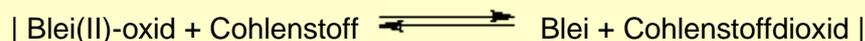
z.B. Reaktion von Blei(II)oxid mit Kohlenstoff

Hinweis: funktioniert nur für Reaktionen nach Schema: $A + B \longrightarrow C + D$

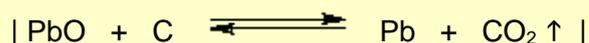
Grob-Schritte (Algorithmus):

1. Stoff-Gleichung aufstellen
2. Oxidations-Stufen bestimmen
3. Ladungen ausgleichen
4. Ausgleichen der Atom-Anzahlen (für alle Elemente)

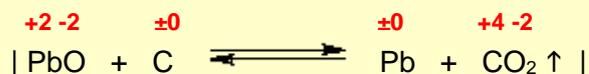
Notieren der Wort-Gleichung (aus der Aufgabe heraus)



Heraussuchen der Symbole / Formeln für die Stoffe (\rightarrow Tabellen, ev. selbst Aufstellen)



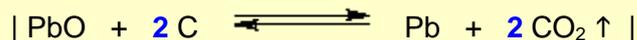
Ermitteln der Oxidationszahlen (Oxidations-Stufen)



Ermitteln der Faktoren für die Stoffe über die Differenz der Oxidations-Stufen \rightarrow Elektronen-Übergänge

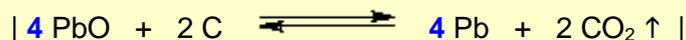
1. Teilreaktion (1. reagierendes Element)

hier Blei: Änderung von $+2$ nach ± 0 \rightarrow Differenz: 2 \rightarrow vor 2. Edukt und Produkt kommt eine: 2

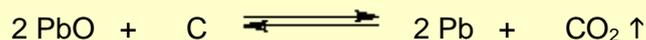


2. Teilreaktion (2. reagierendes Element)

hier Kohlenstoff: Änderung von ± 0 nach $+4$ \rightarrow Differenz: 4 \rightarrow vor 1. Edukt und Produkt kommt eine: 4



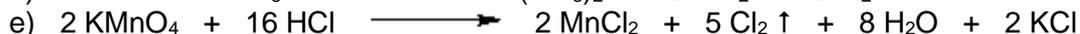
Kontrolle, ob kleinste ganze Zahlen erreicht sind, sonst kürzen: hier Division durch 2 möglich



fertig!

Aufgaben:

1. Untersuchen Sie bei den folgenden chemischen Reaktionen, ob es sich jeweils um eine Redox-Reaktion handelt! Stellen Sie bei Redox-Reaktionen die Teil-Gleichung und die Gesamt-Gleichung / Redox-Gleichung auf! Beschriften Sie passend Oxidation, Reduktion, Elektronen-Aufnahme und -Abgabe, die Oxidations- und Reduktions-Mittel und die Redox-Paare! Sollte es sich nicht um eine Redox-Reaktion handeln, dann begründen Sie Ihre Meinung!



2. Prüfen Sie für die folgenden chemischen Reaktionen, ob es sich um Redox-Reaktionen handelt! Geben Sie das vollständige Gleichungs-Gebilde mit allen Benennungen an!

a) Reaktion von Schwefelsäure mit Magnesiumoxid

b) Reaktion von Salzsäure mit Zink

c) Reaktion von Kaliumpermanganat mit Salzsäure unter Freisetzung von Chlor

d) Reaktion von Schwefel mit Kaliumnitrat unter Bildung von Stickstoffmonoxid und Kaliumsulfat

3. Begründen Sie, warum das heutige Verständnis von Reduktion und Oxidation die (klassische) Theorie von LAVOSIER ergänzt / erweitert!

für die gehobene Anspruchsebene:

4. Um welche Art von Reaktion handelt es sich hier? Begründen Sie umfassend!



5. Klären Sie die Begriffe Explosion, Detonation und Havarie ab! Suchen Sie sich immer mindestens zwei unterschiedliche Definitionen heraus!

6. Warum ist die Knallgas-Reaktion von Chlor mit Wasserstoff nicht so heftig, wie die von Sauerstoff mit Wasserstoff! (In beiden Fällen wurden stöchiometrischen Stoffmengen-Kombinationen verwendet!)

7. Handelt es sich bei der Wasserstoff-Sauerstoff-Knallgas-Reaktion um eine Explosion, Detonation oder Havarie? Begründen Sie Ihre Meinung!

Reinigung von Silber-Besteck (fast ohne Putzen)

Materialien / Geräte:

Aluminium-Folie, (schwarz) beschlagenes Silber-Besteck, Kochsalz

Durchführung / Ablauf:

- in eine Plaste-Schale Wasser (am besten lauwarm) einfüllen, so dass das Besteck gut darin liegen kann
- einige Esslöffel Kochsalz zugeben
- Silber-Besteck (locker) in Alu-Folie einwickeln (eine Schicht reicht aus)
- die Packungen in das Salzwasser legen
- einige Stunden warten, ev. zwischenzeitlich prüfen, ob das Besteck schon sauber ist
- ev. nachpolieren

Hinweise:

Materialien / Geräte:

Durchführung / Ablauf:

-

Lehrer-Versuch: Versilbern einer Flasche

Durchführung:

- kleine Flasche innen gründlich säubern und trocknen lassen
- im 300 ml-ERLENMEYER-Kolben 30 ml Silbernitrat-Lösung geben
- wenn ein Niederschlag auftritt, diesen mit etwas konzentrierter Ammoniak-Lösung auflösen
- 15 ml Kaliumhydroxid-Lösung (45 g/l) dazugeben
- den schwarzen bis dunkelbraunen Niederschlag durch Zugabe von konzentrierter Ammoniak-Lösung gerade so auflösen
- Lösung in die zu versilbernde Flasche füllen und 2 ml einer 20%igen Traubenzucker-Lösung dazugeben
- Flasche z.B. mit einem Stopfen verschließen und kräftig schütteln
- die Flasche langsam drehen, so dass die Lösung den gesamten Innenbereich der Flasche belegt
- nach ungefähr 5 min die Lösung abgießen und in einem Kolben sammeln
- die Flasche mit destillierten Wasser ausspülen



Entsorgung:

- kleine Mengen im Schwermetall-Sammelbehälter
- größere Mengen
 - mit reichlich Glucose zum Sieden bringen
 - Niederschlag abfiltrieren und mit demineralisiertem Wasser waschen, bis keine Chlorid-Ionen mehr nachweisbar sind
 - Niederschlag dann in (Chlorid-freier) konzentrierter Salpetersäure auflösen → Lösung kann für einfache Nachweise genutzt werden; ODER im Wasser-Bad eindampfen und Feststoff für die Herstellung von genormter Silbernitrat-Lösung benutzen

Lehrer-Versuch: Blitze unter Wasser

Durchführung:

- unterm Abzug zuerst 2 – 3 ml Ethanol füllen
- mit 1 – 2 ml konzentrierter Schwefelsäure unterschichten (dazu RG schräg halten und die Säure an der Glas-Seite ablaufen lassen)
- Reagenzglas in einen Ständer stellen
- Raum abdunkeln
- einzeln Kaliumpermanganat-Kristalle in das Reagenzglas fallen lassen

→ Beobachtung

Entsorgung:

- in ein Becherglas (400 ml) gibt man 300 ml Wasser
- (nach dem Abreagieren) Inhalt des Reagenzglas mit Schwung in das Wasser geben
- durch Zugabe von Natriumsulfit entfärben
- mit viel Wasser in den Ausguss



Hinweise zum Aufstellen der Reaktions-Gleichungen

Kaliumpermanganat reagiert zuerst mit Schwefelsäure zu Mangan(VII)-oxid
das Mangan(VII)-oxid zerfällt spontan in Mangan(IV)-oxid und Sauerstoff oder auch Ozon
Ethanol reagiert mit Sauerstoff sowie auch mit Ozon zu Kohlenstoffdioxid und Wasser

weitere mögliche Redox-Reaktionen zum Üben:

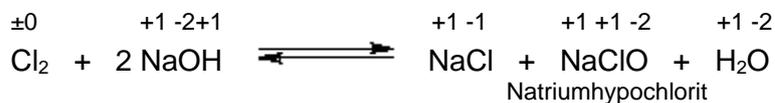
- Blei(II)-oxid mit Magnesium
-

6.2.3. Sonderfälle der Redox-Reaktionen – Disproportionierung, Komproportionierung, Autokatalyse, ...



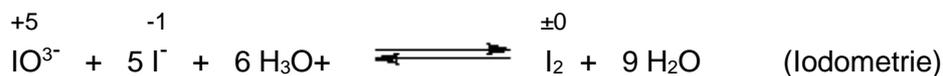
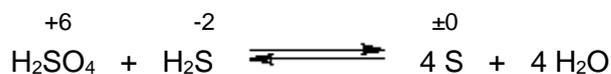
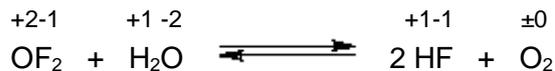
Disproportionierung (Dismutation)

ein Stoff dient gleichzeitig als Reduktions- und als Oxidations-Mittel



Komproportionierung (Synproportionierung)

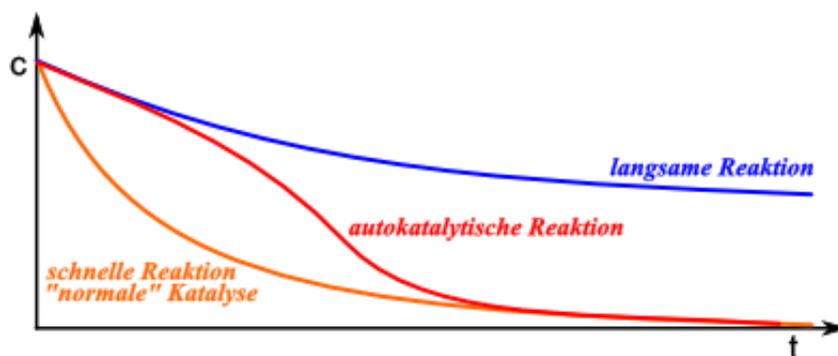
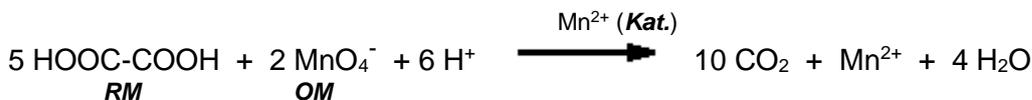
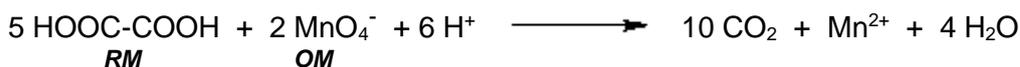
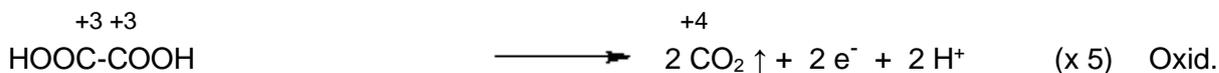
ein Element kommt in zwei verschiedenen Oxidations-Stufen vor, nach einer Redox-Reaktion besitzt das Element ein mittleres Oxidations-Niveau, es wird also sowohl oxidiert als auch reduziert



Autokatalyse

während der Reaktion bildet sich ein Stoff (Zwischen- oder Reaktions-Produkt), welcher katalytisch auf einer der (vorlaufenden) Reaktions-Schritte wirkt:
eine langsame Reaktion wird immer schneller, bis dann in den üblichen – langsamer werdenden – Verlauf übergeht

Beispiel: Reaktion von Oxalsäure mit Kaliumpermanganat (Oxidation von Oxalsäure)



Reaktion lässt sich bei 560 nm im Spektrometer verfolgen

niederer pH-Wert ist ebenfalls förderlich für eine höhere Reaktions-Geschwindigkeit

autokatalytische Oxidation von Oxalsäure mit Kaliumpermanganat

Geräte / Chemikalien:

- Kaliumpermanganat-Lösung (0,02 M) (0,32 g Kaliumpermanganat in 50 ml demin. Wasser auflösen und auf 100 ml auffüllen)
- Oxalsäure-Lösung (0,05 M) (0,45 g Oxalsäure (Wasser-frei) od. 12,6 g Dihydrat in 50 ml demin. Wasser auflösen auf 100 ml und auffüllen)
- Mangan(II)-Salz (z.B. Mangan(II)-sulfat) (0,1 M) (1,69 g Mangan(II)-sulfat in 50 ml demin. Wasser auflösen und auf 100 ml auffüllen)
- Schwefelsäure-Lösung (50 %ig) (in 10 ml demin. Wasser sehr langsam (! (jeweils immer 1 ml und dann abkühlen lassen)) 10 ml konz. Schwefelsäure geben)
- 7 Reagenzgläser (RG)
- Stop-Uhr (z.B. Smartphone)

Durchführung / Ablauf:

- in die RG 1 – 6 jeweils 2 ml Oxalsäure-Lösung und 1 ml Schwefelsäure-Lösung befüllen
- mit einer Pipette in die RG 2 – 6 in 0,1 ml-Schritten von der Mangan(II)-Salz-Lösung zugeben
- RG 7 mit 2 ml demin. Wasser und 1 ml Schwefelsäure befüllen
- nun alle RG's mit demin. Wasser auf das gleiche Volumen bringen
- in RG 7 wird dann 1 ml Kaliumpermanganat-Lösung geben → Farbvergleichs-Referenz
- in die RG's 1 – 6 immer jeweils einzeln (nach dem Abschluss des vorherigen Versuchs) 1 ml Kaliumpermanganat-Lösung geben und die Zeit bis zur vollständigen Entfärbung messen

6.2.4. Stärke von Redox-Reaktionen / Möglichkeiten für Redox-Reaktionen / Redox-Reihe



Aufgaben:

1. Erstellen Sie für dieses Praktikum ein Verlaufs-Protokoll! Die Lösungen der Aufgaben werden ebenfalls innerhalb des Protokoll's notiert!
2. Recherchieren Sie, was es mit der Redoxreihe der Metalle auf sich hat!
3. In welcher Beziehung stehen die Begriffe "edles" und "unedles Metall" zur Redoxreihe der Metalle?

alternativ Aufgabe 4a oder 4b: (ev. Vorgabe durch Kursleiter)

4a. für das Protokoll:

Aufgabe:

Untersuchen Sie die angegebenen Stoff-Kombinationen auf ihre Reaktionsfähigkeit bezüglich der Redoxreihe der Metalle!

- a) Zink + Cupfer(II)-sulfat-Lösung
- b) Cupfer + Zinksulfat-Lösung
- c) Eisen + Zinksulfat-Lösung
- d) Eisen + Cupfersulfat-Lösung

4b. für das Protokoll:

Aufgabe:

Untersuchen Sie das Verhalten einer (Metall-)Büroklammer in drei der folgenden – jeweils 1 molaren – Lösungen!

Natriumsulfat, Cupfersulfat, Silbersulfat, Magnesiumsulfat

5. Erarbeiten Sie sich die Vorbetrachtungen und legen Sie diese vor dem Experiment beim Kursleiter zum Abzeichnen vor!
6. Führen Sie den nachfolgend beschriebenen Versuch durch und erweitern Sie das Protokoll entsprechend!

Reaktion von Metallen mit Metallsalz-Lösungen

Materialien / Geräte:

4 Reagenzgläser, Cupfer(-Blech od. -Draht), Zink(-Stück), Eisen (Stahlwolle), Cupfer(II)-sulfat-Lösung, Zinksulfat-Lösung

Durchführung / Ablauf:

- Beschriften Sie die Reagenzgläser mit a, b, c und d
- Befüllen Sie die Reagenzgläser folgendermaßen:
 - a) Zink + Cupfer(II)-sulfat-Lösung
 - b) Cupfer + Zinksulfat-Lösung
 - c) Eisen + Zinksulfat-Lösung
 - d) Eisen + Cupfersulfat-Lösung
- Beobachten Sie im Verlauf der Unterrichts-Stunde und noch einmal beim nächsten Treff
- Bestimmen Sie die Gesamtmasse des Topfes mit dem Wasser und die Wasser-Temperatur

Mit unseren Erkenntnissen zu den Redox-Reaktionen können wir jetzt in die empirische Praxis gehen und alle möglichen Stoffe miteinander reagieren lassen.

Dabei wollen wir überprüfen, ob alle Kombinationen gleichartig reagieren und ob es Unterscheidungs-Möglichkeiten gibt.

Bei der Reaktion von Zink (Stück) mit Cupfer(II)-sulfat-Lösung kommt es zur Entfärbung der ursprünglich bläulichen Lösung. Weiterhin setzen sich am Zink rot bis bräunlich Flocken ab, die dann abfallen und sich als Schlamm absetzen. Ganz offensichtlich ist es hier zur Reaktion gekommen.

Macht man den gleichen Versuch mit Eisen kann man praktisch die gleichen Beobachtungen machen. Auch hier findet also eine Reaktion statt.

Als nächstes testen wir die reziproken Ansätze.

Beim Zusammentreffen von Cupfer und Zinksulfat passiert offensichtlich nichts. Auch nach längerer Zeit sind kaum Veränderungen zu beobachten.

Auch beim Versuch Cupfer mit Eisen(II)-sulfat zur Reaktion zu bringen erhalten wir ein negatives Ergebnis.

Scheinbar funktionieren solche Redox-Reaktionen nur in eine Richtung - praktisch als Einbahnstraße.

Vielleicht kann es uns ja helfen, sich daran zu erinnern, dass Eisen und Zink zu den unedlen Metallen und Cupfer zu den edlen gehört.

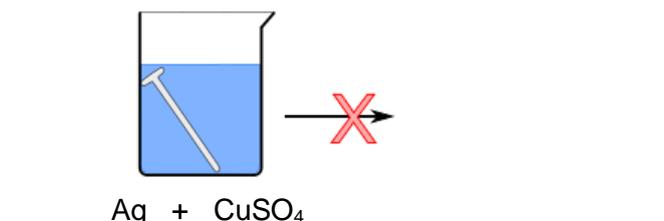
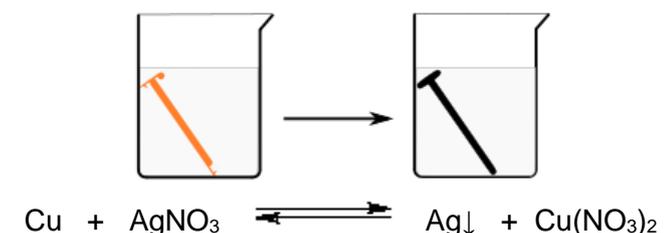
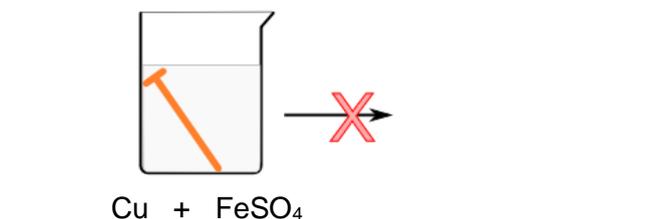
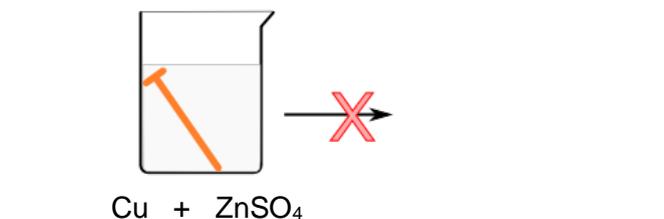
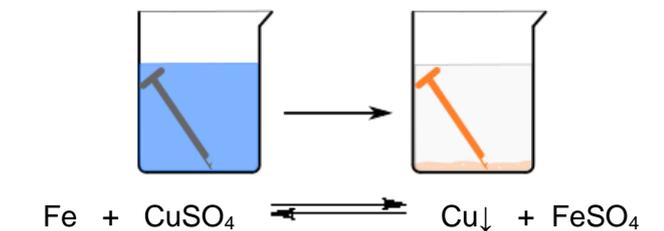
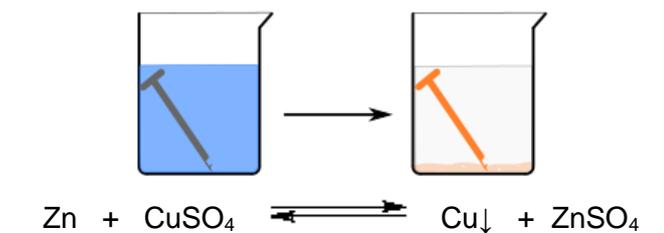
Nehmen wir nun zum Testen dieser Vermutung Cupfer und Silbernitrat. Am Cupfer setzt sich ein schwarzer Niederschlag ab. Das könnte amorphes Silber sein. Bei reichlich konzentrierten Lösungen beobachten wir auch einen geringen schwarzen Niederschlag und eine leichte Blaufärbung der Lösung.

Beim reziproken Ansatz passiert wieder nichts.

Unsere Hypothese scheint sich also zu bestätigen.

Unedle Metalle lassen sich mit den Ionen edler Metalle zur Reaktion bringen.

Die unedlen Metalle gehen dann als Ionen in Lösung, während sich die edlen Metall-Atome absetzen.



Aufgaben:

1. Erstellen Sie aus der folgenden Tabelle eine Reihenfolge der edlen zu den unedlen Metallen (ohne Tafelwerk!)

Element	Symb.	Al ³⁺	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Fe ²⁺	Ga ³⁺	Mg ²⁺	Ni ²⁺	Ag ⁺	Zn ²⁺	Sn ²⁺		
Aluminium	Al		+	+	+	+		+	+	+	+		
Blei	Pb			+					+				
Cupfer	Cu								+				
Eisen	Fe		+	+				+	+		+		
Gallium	Ga		+	+	+			+	+		+		
Magnesium	Mg	+	+	+	+	+		+	+	+	+		
Nickel	Ni		+	+					+		+		
Silber	Ag												
Zink	Zn		+	+	+	+		+	+		+		
Zinn	Sn		+	+					+				

2. Stellen Sie die ev. möglichen Reaktions-Gleichungen für die Umsetzung von Zinn mit den Metall-Ionen aus der obigen Tabelle auf!

3. Wählen Sie zwei weitere Metalle aus und setzen Sie diese in die Tabelle ein! Kennzeichnen Sie mit Hilfe einer Tafelwerk-Spannungsreihe die Reaktionen, die ablaufen müssten mit einem "+".

Definition(en): (elektrochemische) Spannungs-Reihe

Die (elektrochemische) Spannungs-Reihe ist die Anordnung der Elektroden-Reaktionen verschiedener Stoffe nach ihrem Standard-Potential.
(Üblicherweise stehen die Stoffe mit einem höheren (positiveren) Standard-Potential weiter oben.)

Materialien für das Distanz-Lernen			
	#Experiment: Redoxreihe der Metall-Atome und Metall-Ionen		
	[LehrerDigit@I]	⌚ 6 min	****
	https://www.youtube.com/watch?v=oXVRs1DkClc		
	Notieren Sie die Beobachtungen in Form einer Ankreuz-Tabelle! Notieren Sie sich auch die Beobachtungen für die Fälle, bei den eine Veränderung eintritt!		
		⌚ min	*
		⌚ min	*

Oxid.- Wirkung d. Metalls	Red.- Wirkung d. Metalls	Metall / Reduktions- Mittel	Metall-Ion / Oxidation- Mittel	Oxid.- Wirkung der Ionen	Charakteri- sierung der Metalle	Redox- Potential [V]
Reaktions-Tendenz						
bevorzugt Atom-Bildung aus Kation						
		Au	Au ⁺		edel	1,69
		Au	Au ³⁺			1,50
		Au	Au ²⁺			1,40
		Pt	Pt ²⁺			1,20
		Ir	Ir ³⁺			1,16
		Pd	Pd ²⁺			0,85
		Os	Os ²⁺			0,85
		Hg	Hg ²⁺			0,85
		Ag	Ag ⁺			0,80
		Hg	Hg ⁺			0,79
		Po	Po ²⁺			0,65
		Rh	Rh ²⁺		0,60	
		Cu	Cu ⁺		0,52	
		Ru	Ru ²⁺		0,45	
		Cu	Cu ²⁺		0,35	
		Bi	Bi ³⁺		0,32	
		Tc	Tc ⁴⁺		0,27	
		Re	Re ⁴⁺		0,26	
		Sb	Sb ³⁺		0,15	
		Fe	Fe ³⁺		-0,04	
		Pb	Pb ²⁺		-0,13	
		Sn	Sn ²⁺		-0,14	
		Mo	Mo ³⁺		-0,20	
		Ni	Ni ²⁺		-0,23	
		Co	Co ²⁺		-0,28	
		Tl	Tl ⁺		-0,34	
		In	In ³⁺		-0,34	
		Cd	Cd ²⁺		-0,40	
		Fe	Fe ²⁺		-0,41	
		Zn	Zn ²⁺		-0,76	
		Cr	Cr ²⁺		-0,91	
		Nb	Nb ³⁺		-1,10	
		V	V ²⁺		-1,17	
		Mn	Mn ²⁺		-1,18	
		Ti	Ti ³⁺		-1,21	
Al	Al ³⁺	-1,66				
Ti	Ti ²⁺	-1,77				
Be	Be ²⁺	-1,85				
Mg	Mg ²⁺	-2,36				
Ce	Ce ³⁺	-2,43				
La	La ³⁺	-2,52				
Na	Na ⁺	-2,71				
Ca	Ca ²⁺	-2,87				
Sr	Sr ²⁺	-2,89				
Ba	Ba ²⁺	-2,92				
K	K ⁺	-2,92				
Cs	Cs ⁺	-2,92				
Rb	Rb ⁺	-2,98				
Li	Li ⁺	-3,04				
Reaktions-Tendenz						
bevorzugt Kation-Bildung aus Atom						

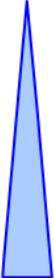
kleine Esels-Brücken / Merksprüche für Redox-Reihe:

Kaiser Napoleon mag alle zackigen Soldaten – Blei haben cubanische Agenten auch.
K < Na < Mg < Al < Zn < Sn < Pb < H < Cu < Ag < Au

Können Nasenbären möglichst alle Ziegen sättigen? – Blei haben cubanische Agenten auch.
K < Na < Mg < Al < Zn < Sn < Pb < H < Cu < Ag < Au

Die Redox-Potentiale lassen sich – als beschreibender Wert für die Stärke der reduzierenden bzw. oxidativen Wirkung – erst mit elektro-chemischen Versuch-Anordnungen genauestens ermitteln (→).

Auch für die Nichtmetalle lassen sich die oxidierenden bzw. reduzierenden Wirkungen gegeneinander erfassen.

Red.-Wirkung d. Nichtmetalls	Oxid.-Wirkung d. Nichtmetalls	Nichtmetall / Oxidations-Mittel	Metall-Ion / Reduktions-Mittel	Red.-Wirkung der Ionen	Charakterisierung der Nichtmetalle	Redox-Potential [V]
		F	F ⁻			
		Cl	Cl ⁻			
		Br	Br ⁻			
		I	I ⁻			

Oxid.M.	Nebenbed.	e ⁻		Red.M.		U _H ⁰ [V]
PbO ₂	+ 2 H ⁺	+ 4 e ⁻	⇌	Pb	+ 2 OH ⁻	- 0,58
2 CO ₂	+ 2 H ⁺	+ 2 e ⁻	⇌	H ₂ C ₂ O ₄		- 0,49
PbSO ₄		+ 2 e ⁻	⇌	Pb	+ SO ₄ ²⁻	- 0,28
AgI		+ e ⁻	⇌	Ag	+ I ⁻	- 0,15
AgBr		+ e ⁻	⇌	Ag	+ Br ⁻	+ 0,07
S ₄ O ₆ ²⁻		+ 2 e ⁻	⇌	2 S ₂ O ₃ ²⁻		+ 0,08
AgSCN		+ e ⁻	⇌	Ag	+ SCN ⁻	+ 0,09
HgO	+ H ⁺	+ 2 e ⁻	⇌	Hg	+ OH ⁻	+ 0,10
SO ₄ ²⁻	+ 2 H ⁺	+ 2 e ⁻	⇌	SO ₃ ²⁻	+ H ₂ O	+ 0,17
Hg ₂ Cl ₂		+ 2 e ⁻	⇌	2 Hg	+ 2 Cl ⁻	+ 0,27
AgN ₃		+ e ⁻	⇌	Ag	+ N ₃ ⁻	+ 0,29
I ₂		+ 2 e ⁻	⇌	2 I ⁻		+ 0,54
Hg ₂ SO ₄		+ 2 e ⁻	⇌	2 Hg	+ SO ₄ ²⁻	+ 0,61
O ₂	+ 2 H ⁺	+ 2 e ⁻	⇌	H ₂ O ₂		+ 0,68
Fe ³⁺		+ e ⁻	⇌	Fe ²⁺		
NO ₃ ⁻	+ 2 H ⁺	+ 2 e ⁻	⇌	NO ₂ ⁻	+ H ₂ O	+ 0,94
IO ₃ ⁻	+ 6 H ⁺	+ 6 e ⁻	⇌	I ⁻	+ 6 H ₂ O	+ 1,09
BrO ₃ ⁻	+ 6 H ⁺	+ 6 e ⁻	⇌	Br ⁻	+ 6 H ₂ O	+ 1,44
MnO ₄ ⁻	+ 8 H ⁺	+ 5 e ⁻	⇌	Mn ²⁺	+ 4 H ₂ O	+ 1,51

Ermittlung einer Redox-Reihe (I)

Materialien / Geräte:

Metalle und lösliche Salze dieser Metalle (Nitrats sind fast immer gut löslich; es können aber auch andere Salze sein!; wenn farbige Salze vorhanden sind, dann sollten diese vorgezogen werden); kl. Bechergläser

Durchführung / Ablauf:

- herstellen einer Lösung eines Salzes (reichhaltige Lösung)
 - verteilen der Lösung auf die Bechergläser
 - Metalle (außer das Metall des gelösten Salzes) so in die Lösung positionieren, dass ein Teil des Metalls an der Luft bleibt, um zu sehen, ob es Veränderungen gegeben hat
 - Dokumentation in Tabelle (Ergebnistabelle, ob Reaktion stattgefunden hat oder nicht!)
 - nächste Versuch-Gruppe mit dem nächsten Metall-Salz
-
- Tabelle am Ende sortieren (nach der Mehrzahl abgelaufener Reaktionen) (sowohl uin den Spalten, als auch in den Zeilen!)

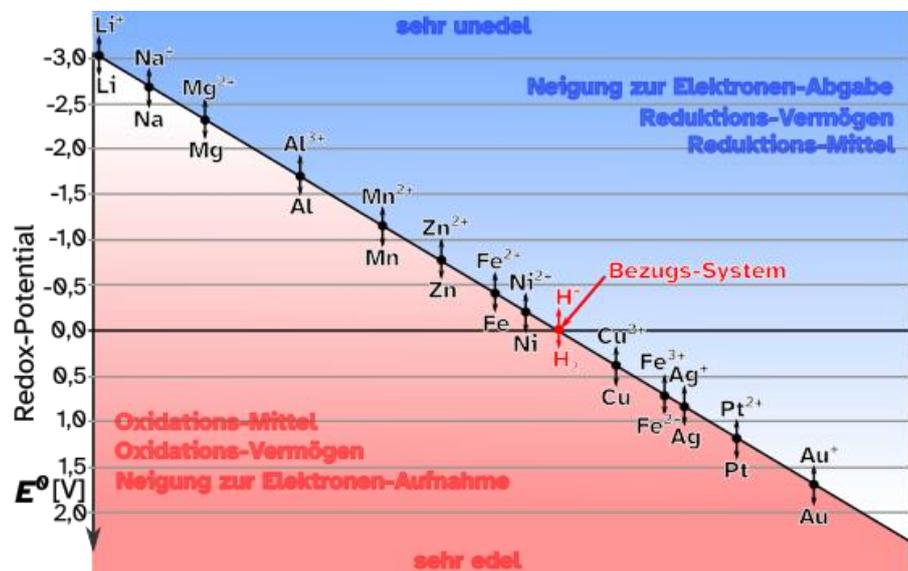
Ermittlung einer Redox-Reihe (II)

Materialien / Geräte:

verschiedene Metalle und ihre Oxide (Pulver od. feines Granulat) (z.B.: Zink, Zinkoxid; ...)

Durchführung / Ablauf:

- jeweils $\frac{1}{2}$ bis 1 Spatel des Metalloxides mit jeweils der gleichen Menge der anderen Metalle mischen
 - auf Feuer-fester Unterlage und ev. Funkenflug-Schutz das Gemisch im Reagenzglas erhitzen (es kann etwas dauern)
 - Beobachtungen notieren und eine Ergebnis-Tabelle aufbauen (hat reagiert bzw. nicht)
 - für alle Metalloxide gleichfalls durchführen
-
- Tabelle am Ende sortieren (nach der Mehrzahl abgelaufener Reaktionen) (sowohl uin den Spalten, als auch in den Zeilen!)



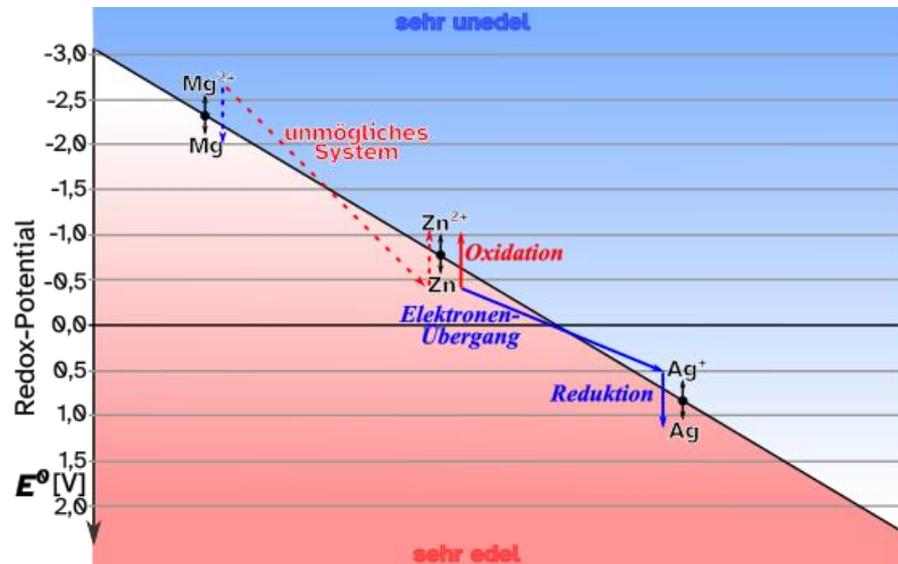
Das obige Schema lässt sich auch gut für die Überprüfung der Reaktionsfähigkeit von Stoff-Kombinationen nutzen.

Ein funktionierendes System zeichnet sich dadurch aus, dass es ein möglichen Elektronen-Übergang gibt.

Dabei muss es eine Oxidation und eine Reduktion geben, die voneinander weglaufen. Das heißt, es eine Treppen-artige Struktur.

Im nebenstehenden Schema ist das die Kombination von Zink (Zn) mit Silber-Ionen (Ag^+).

Würde man dagegen Magnesium-Ionen mit Zink kombinieren, würde eben nichts passieren. Die Magnesium-Ionen müssten – als der unedlere Partner – Elektronen abgeben. Das geht aber nicht weiter. Es besteht nur noch die Option einer Reduktion, was aber dem angestrebten Redox-System widerspricht.



Die Reaktions-Struktur im obigen Schema fällt durch die zackige Form auf. Auch andere Kombinationen von Stoffen probieren würde, wie z.B. Magnesium- mit Zink-Ionen, ergeben keine Reaktions-fähigen Systeme. Im Schema oben würden sie Bogen-förmig aussehen.

Aufgaben:

1. Prüfen Sie mit Hilfe eines Redox-Potential-Schema's die Möglichkeit für eine Redox-Reaktion (in wässriger Lösung)!

- | | | |
|-----------------------------|---------------------------|---------------------------------|
| a) Magnesium + Silber-Ionen | b) Zink- und Silber-Ionen | c) $\text{Al} + \text{Cu}^{2+}$ |
| d) Magnesium-Ion und Silber | e) Nickel und Gold-Ionen | f) $\text{Al} + \text{Mn}$ |

2. Geben Sie an, wo Sie die Begriffe "Elektronen-Aufnahme", "Elektronen-Abgabe" und "Redox-Reaktion" in die obigen Schemata einschreiben würden! Begründen Sie die Entscheidungen!

3. Ermitteln Sie, bei welcher Stoff-Kombination die Redox-Reaktion am effektivsten ablaufen müsste! Für welche Stoff-Kombination würden Sie eine eher langsame Reaktion erwarten? Begründen Sie jeweils Ihre Wahl!

4. Zeichnen Sie die Redox-Paare Fe^{2+}/Fe , $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ und Fe^{3+}/Fe in ein vereinfachtes Redox-Schema ein! Welche der Paare ließen sich für ein od. mehrere Redox-System(e) kombinieren?

6.2.5. Konzentrations-Abhängigkeit von Redox-Reaktionen

die Abhängigkeit lässt sich besonders gut in einem elektrochemischen System beobachten deshalb wird die Besprechung dieses Faktors auch im Abschnitt zur Elektrochemie dargelegt

Zentrales Element zum Berechnen ist die Gleichung von NERNST

NERNSTsche Gleichung



$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{c[OM]}{c[RM]} \quad \text{bzw.} \quad E = E^0 + \frac{0,059 \text{ V}}{z} \cdot \lg \frac{c[OM]}{c[RM]} ; \quad (T = 298 \text{ K} = 25 \text{ }^\circ\text{C})$$

die Konzentration der Festkörper kann in der NERNST-Gleichung gleich 1 gesetzt werden. Dahinter steckt wieder die automatische Einbeziehung der praktisch unendlichen Konzentration der Feststoffe in die jeweiligen Konstanten. Hier wäre dies das Standard-Potential des jeweiligen Redox-Systems. Somit ist das Potential nur noch von der Konzentration des Oxidationsmittels (hier die gelösten Metall-Ionen) abhängig und nicht von "Konzentration" des Metalls (in Form der Elektrode).

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln c[OM]$$

interessante Links:

<https://studyflix.de/chemie/nernst-gleichung-1575> (Ableitung mit Text und Video)

Herleitung der NERNSTschen Gleichung

ausgehend von allgemeiner chemischer Gleichung:



$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (\text{2.HS d. Thermodynamik})$$

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln K$$

$$R = \frac{P \cdot V}{n \cdot T} = 8,314 \frac{J}{\text{mol} \cdot K}$$

$$\Delta_R G = \Delta_R G^0 + R \cdot T \cdot \ln \prod_{i=A\dots Z}^k c^{v_i} \quad \text{und} \quad \Delta_R G = \begin{matrix} -z \cdot F \cdot E \\ \text{max. gewinn-} \\ \text{bare Arbeit} \end{matrix} \quad \begin{matrix} \text{nutzbare} \\ \text{elekt. Arbeit} \end{matrix}$$

die rechte Formel widerspiegelt den Energie-Erhaltungssatz.

in der linken Gleichung ersetzen wir die freie Energie durch die freie elektrische Energie (eben dem realisierten Potential) und das allgemeine Produkt durch einen MWG-vergleichbaren Ausdruck:

$$\Delta_R G = \Delta_R E^0 + R \cdot T \cdot \ln \frac{c[Z] \cdot c[Y] \cdot \dots}{c[A] \cdot c[B] \cdot \dots}$$

Beide Gleichungen werden über $\Delta_R G$ gleichgesetzt

$$\Delta_R E^0 + R \cdot T \cdot \ln \frac{c[Z] \cdot c[Y] \cdot \dots}{c[A] \cdot c[B] \cdot \dots} = -z \cdot F \cdot E$$

es folgt das Umstellen nach dem Potential E:

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{c[Z] \cdot c[Y] \cdot \dots}{c[A] \cdot c[B] \cdot \dots}$$

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{c[OM]}{c[RM]}$$

Zwischen der Änderung des Redox-Potential's und der freien Energie lässt sich somit auch die Beziehung ableiten:

$$\Delta_R E^0 = - \frac{\Delta_R G}{n \cdot F}$$

6.2.6. pH-Abhängigkeit der Redox-Reaktionen



Neben der Konzentration, Temperatur und ev. dem Druck sind Redox-Gleichgewichte u.U. auch vom pH-Wert abhängig. Dies trifft besonders auf Redox-Reaktionen mit Oxo-Anionen, wie z.B. MnO_4^- , SO_3^{2-} und $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ zu.



Die NERNST-Gleichung dazu sieht dann so aus:

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{c[\text{MnO}_4^-] \cdot c[\text{H}_3\text{O}^+]^8}{c[\text{Mn}^{2+}]}$$

Durch Einsetzen und Umformen erhalten wir:

$$E = E^0 + \frac{0,059V}{5} \cdot \lg \frac{c[\text{MnO}_4^-]}{c[\text{Mn}^{2+}]} + 8 \cdot \frac{0,059V}{5} \cdot \lg c[\text{H}_3\text{O}^+]$$

(Der Wert 0,059V ergibt sich aus der Multiplikation von R und T sowie der Umsetzung des natürlichen in den dekadischen Logarithmus.)

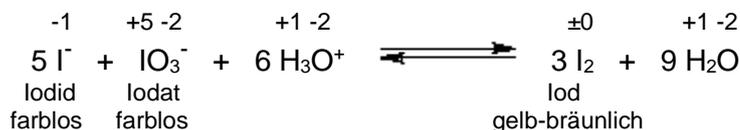
$$E = E^0 + 0,0118V \cdot \lg \frac{c[\text{MnO}_4^-]}{c[\text{Mn}^{2+}]} + 0,0945V \cdot \lg c[\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$E = E^0 + 0,0118V \cdot \lg \frac{c[\text{MnO}_4^-]}{c[\text{Mn}^{2+}]} + 0,0945V \cdot \text{pH}$$

Mit steigendem pH-Wert sinkt das Redox-Potential (E). Daraus können wir ableiten, dass die Stärke des Permanganat's als Oxidations-Mittel auch sinkt.

Um das Oxidations-Vermögen zu steigern muss also der pH-Wert erniedrigt werden.

Ein weiteres Beispiel für die pH-Abhängigkeit finden wir beim Gleichgewicht zwischen Iod, Iodid und Iodat. Wegen der im Wasser ausschließlichen Färbung durch Iod lässt sich das Gleichgewicht leicht verfolgen sowie in Nachweis-Reaktionen / Titrations benutzen (→ [2.4.2.6.1. Iodometrie](#) oder [2.4.2.6.2. Manganometrie](#)).



Ist also Säure vorhanden, dann ist die Reaktion zum Iod hin verlagert. Dies erkennt man an einer zunehmenden Verfärbung. Im basischen Milieu wird dagegen die Ausgangsstoff-Seite bevorteilt, was zu einer möglichen Entfärbung führt.

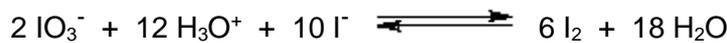
Schauen wir uns die einzelnen Teilreaktionen genauer an.

Oxidation:

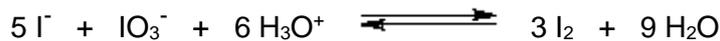


Reduktion:





Durch Kürzen kommt wieder die Ausgangs-Gleichung (oben) heraus:



Bei der Hin-Reaktion handelt es sich um eine Synproportionierung (Komproportionierung), da für das gleiche Element sowohl eine Oxidation als auch eine Reduktion stattfindet. Die Rück-Reaktion ist dementsprechend eine Disproportionierung.

Aufgaben:

- 1. Ermitteln Sie für die zusammengefasste Gleichung die Oxidations-Zahlen! Zeigen Sie dann, wo hier genau Syn- und Disproportionierung stattfinden!**
- 2. Stellen sie das Massenwirkungs-Gesetz für die obige Gesamt-Redox-Gleichung auf!**

Die Potentiale für beiden Gleichungen ermitteln wir über die NERNST-Gleichungen:

$$E_{\text{Red}} = 1,2\text{V} + \frac{0,059\text{V}}{10} \cdot \lg \frac{c[\text{IO}_3^-]^2 \cdot c[\text{H}_3\text{O}^+]^{12}}{c[\text{I}_2]} \quad (\text{Reduktion})$$

$$E_{\text{Oxid}} = 0,54\text{V} + \frac{0,059\text{V}}{10} \cdot \lg \frac{c[\text{I}_2]^5}{c[\text{I}^-]^{10}} \quad (\text{Oxidation})$$

Da im Gleichgewicht das Potential E_{Red} gleich zum Potential E_{Oxid} ist, ergibt sich durch einsetzen:

$$1,2\text{V} - 0,54\text{V} = \frac{0,059\text{V}}{10} \cdot \lg \frac{c[\text{I}_2]^5}{c[\text{I}^-]^{10}} + \frac{0,059\text{V}}{10} \cdot \lg \frac{c[\text{I}_2]}{c[\text{IO}_3^-]^2 \cdot c[\text{H}_3\text{O}^+]^{12}}$$

Zuerst klammern wir den Konstanten-Bruch aus:

$$1,2\text{V} - 0,54\text{V} = \frac{0,059\text{V}}{10} \cdot \left(\lg \frac{c[\text{I}_2]^5}{c[\text{I}^-]^{10}} + \lg \frac{c[\text{I}_2]}{c[\text{IO}_3^-]^2 \cdot c[\text{H}_3\text{O}^+]^{12}} \right)$$

und stellen nach dem geklammerten Logarithmus-Ausdruck um:

$$(1,2\text{V} - 0,54\text{V}) \cdot \frac{10}{0,059\text{V}} = \left(\lg \frac{c[\text{I}_2]^5}{c[\text{I}^-]^{10}} + \lg \frac{c[\text{I}_2]}{c[\text{IO}_3^-]^2 \cdot c[\text{H}_3\text{O}^+]^{12}} \right) \quad (I)$$

Die beiden Logarithmen-Ausdrücke lassen sich zusammenfassen:

$$\lg \frac{c[\text{I}_2]^5}{c[\text{I}^-]^{10}} + \lg \frac{c[\text{I}_2]}{c[\text{IO}_3^-]^2 \cdot c[\text{H}_3\text{O}^+]^{12}} = \lg \frac{c[\text{I}_2]^6}{c[\text{I}^-]^{10} \cdot c[\text{IO}_3^-]^2 \cdot c[\text{H}_3\text{O}^+]^{12}}$$

Dieser zusammengefasste Ausdruck entspricht beim genaueren Hinsehen genau dem Logarithmus vom Quadrat der Gleichgewichts-Konstanten K.

$$\lg \frac{c[\text{I}_2]^6}{c[\text{I}^-]^{10} \cdot c[\text{IO}_3^-]^2 \cdot c[\text{H}_3\text{O}^+]^{12}} = \lg K^2$$

Um nun K zu berechnen, setzen wir in die Gleichung (I) ein:

$$(1,2V - 0,54V) \cdot \frac{10}{0,059V} = \lg K^2 = 2 \cdot \lg K$$

$$\lg K = \frac{0,66V \cdot 10}{0,059V \cdot 2} = 55,9$$

und ermitteln K über die Potenzierung:

$$K = 10^{55,9} \approx 10^{56}$$

Eine so große Gleichgewichts-Konstante steht für eine vollständige Verlagerung des Gleichgewichts zu den Produkten (farbiges Iod) hin.

Wie sieht das Gleichgewicht bei einem pH-Wert von 14 aus? Nun haben wir keine Standard-Bedingungen mehr und müssen dementsprechend über die NERNST-Gleichung das Potential für diesen pH-Wert ermitteln.

$$E_{Red} = 1,2V + \frac{0,059V}{10} \cdot \lg \frac{c[IO_3^{2-}]^2 \cdot c[H_3O^+]^{12}}{c[I_2]} \quad (\text{Reduktion})$$

Zuerst zerlegen wir den zu logarithmierenden Bruch so, dass wir die Ionen-Konzentration der Hydronium-Ionen separat stehen haben:

$$E_{Red} = 1,2V + \frac{0,059V}{10} \cdot \lg \frac{c[IO_3^{2-}]^2}{c[I_2]} + \frac{0,059V}{10} \cdot \lg c[H_3O^+]^{12}$$

wenden dann die pH-Definition $pH = -\lg c[H_3O^+]$ zum Umwandeln an:

$$E_{Red} = 1,2V + \frac{0,059V}{10} \cdot \lg \frac{c[IO_3^{2-}]^2}{c[I_2]} - \frac{0,059V}{10} \cdot 12 \cdot pH$$

In diese Gleichung können wir nun unseren konkreten pH-Wert – hier 14 – einsetzen und erhalten

$$E_{Red} = 1,2V + \frac{0,059V}{10} \cdot \lg \frac{c[IO_3^{2-}]^2}{c[I_2]} - \frac{0,059V}{10} \cdot 12 \cdot 14 = 1,2V + \frac{0,059V}{10} \cdot \lg \frac{c[IO_3^{2-}]^2}{c[I_2]} - 0,99V$$

$$E_{Red} = 0,21V + \frac{0,059V}{10} \cdot \lg \frac{c[IO_3^{2-}]^2}{c[I_2]} \quad (II)$$

Mit diesem Ausdruck können wir nun – wie es schon oben gezeigt haben – die Gleichgewichts-Konstante K berechnen und erhalten jetzt:

$$\lg K = \frac{10}{0,059V \cdot 2} \cdot (0,21V - 0,54V) = -27,97 \quad (III)$$

$$K = 10^{-27,97} \approx 10^{-28}$$

Mit diesem sehr kleinen K-Wert können wir davon ausgehen, dass das Gleichgewicht vollständig auf der Seite der Edukte liegt – also nur farbloses Iodid und Iodat vorliegt.

Aufgaben:

1. Zeigen Sie den Weg der Berechnung der Gleichgewichts-Konstanten ausgehend von (II) zum Ausdruck (III)! Orientieren Sie sich an der Ableitung für $\text{pH}=0$!
2. Berechnen Sie die Gleichgewichts-Konstante K für den pH -Wert 7 und interpretieren Sie diesen!
3. Gegeben ist die Reduktion von Dichromat-Ionen zu Chrom(III)-Ionen. Erläutern Sie die pH -Abhängigkeit dieser Reaktion!



für die gehobene Anspruchsebene:

4. Zeigen Sie pH -Abhängigkeit des Potential's (der Reduktion / dieser Halbzelle) anhand der NERNST-Gleichung!

6.2.7. Nachweis-Reaktionen auf der Basis von Redox-Reaktionen



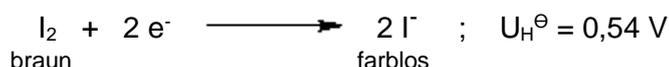
Redox-Reaktionen mit farbigen oxidierten oder reduzierten ... (Zuständen)
seltener indirekt über einen anderen farbigen Indikator z.B. Stärke um elementares Iod anzuzeigen

6.2.7.1. Iodometrie



mittleres Redox-Potential von $U_H^\ominus = 0,54 \text{ V}$ lässt sowohl eine Bestimmung von oxidierenden als auch von reduzierenden Proben zu
anwendbar für die Bestimmung von freiem Chlor oder Brom in wässrigen Proben, weiterhin lassen sich die Mengen von Wasserstoffperoxid, Peroxiden und Boraten bestimmen

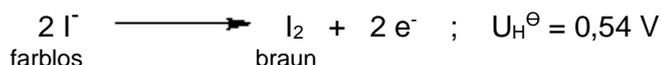
zugrundeliegende Redox-Reaktion
mit reduzierenden Proben:



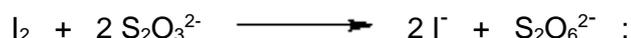
als Indikator für das nur in Spuren vorhandene Iod am Äquivalenz-Punkt (bzw. dem ersten Tropfen Überschuss) wird gelöste Stärke verwendet, diese geht mit Iod eine kräftig blaue (- im Überschuss schwarz wirkende -) Einlagerungs-Verbindung (Komplex) ein

mit oxidierenden Proben:

Verwendung von Kaliumiodid im Überschuss; die Iodid-Ionen können oxidiert werden; nur in dem Maß möglich, wie reduzierendes Material in der Probe steckt; der Überschuss sorgt dafür, dass alles reduzierendes Material ausgenutzt wird; es bildet sich elementares Iod (braun)



im eigentlichen Titrations-Vorgang wird nun das gebildete Iod mit Natriumthiosulfat umgesetzt, Natriumthiosulfat lässt sich sehr exakt für Maß-Lösungen einwiegen



auch hier wird Stärke als Indikator verwendet, dieser färbt die Lösung bei der Überschuss-Reaktion (mit Kaliumiodid-Lösung) stark blau
im Titrations-Verlauf verschwindet die blaue Farbe (\rightarrow kein Iod mehr vorhanden); farblose Lösung / Probe ist dann Zeichen für vollständige Titration

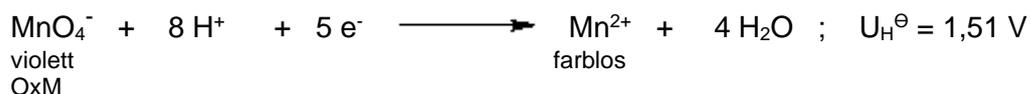
6.2.7.2. Manganometrie



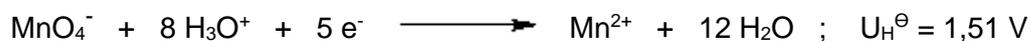
Verwendung frischer geeichter Kaliumpermanganat-Lösung (violett) als Maß-Lösung
als Proben-Material eignen sich oxidierende Stoffe; im sauren Milieu; z.B. Ca^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} ,
 NO_2^- , CO_4^{2-} , PO_4^{3-} , H_2O_2
aber auch für Gesamt-Bestimmung von leicht oxidierbarem organischen Stoffen (Belastun-
gen) in Trink-, Ab-, Fluss- und See-Wasser
solange oxidierender Stoff vorhanden ist kommt es zu Entfärbung des Manganat's

zugrundeliegende Redox-Reaktion

Reduktion:



bzw.



Solange ein Stoff zum Oxidieren (also das Reduktions-Mittel) vorliegt, wird das farbige Man-
ganat entfärbt. Der erste Tropfen überschüssiges Manganat färbt die Probelösung dann
dauerhaft rosa-violett.

6.2.8. Wieviel Redox steckt im Hochofen-Prozess?

Die Herstellung von Roheisen gehört zu den energetisch aufwändigsten technischen Prozessen in der Metall- und Chemie-Industrie.

Im Hochofen wird aus Eisenerz Roheisen produziert. Als Energie-Quelle wird Koks verwendet.

Rohstoffe und Vorbereitung

Rohstoff Eisenerze

Magneteisenstein (Fe_3O_4), Hämatit (Fe_2O_3), Pyrit (FeS_2)

Vorbereitung Pyrit wird zu Eisenoxid geröstet



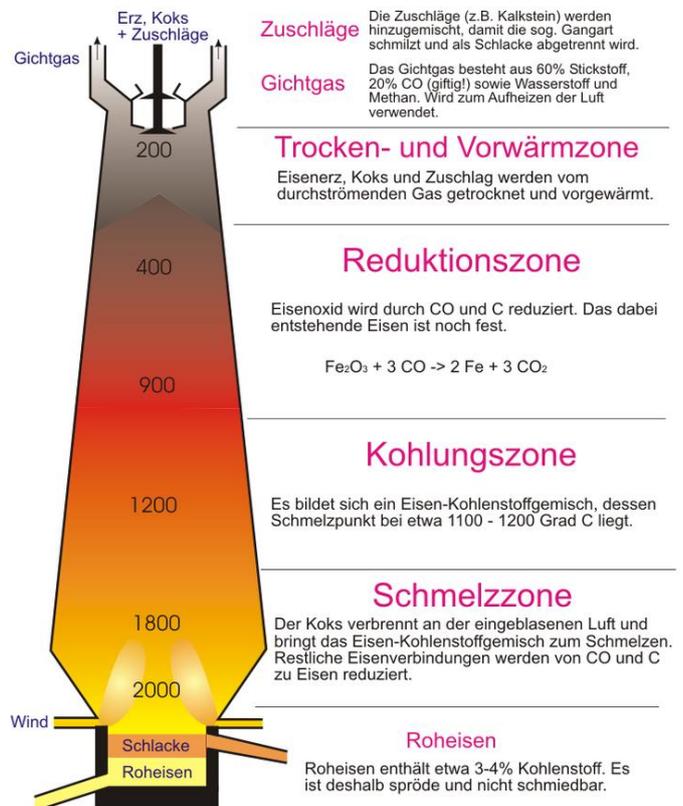
Weitere Rohstoffe / Zusätze

Koks, Kalk, Sand (wichtig für die (niedrig schmelzen

der Hochofen

Hochofen

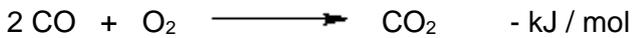
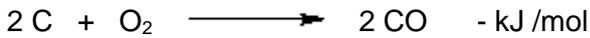
4 Zonen (Vorwärm-Zone (500°C), Reduktions-Zone (850 °C), Kohlungs-Zone (1000 °C), Schmelz-Zone (1300 – 1700 °C))



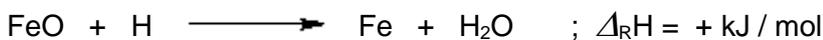
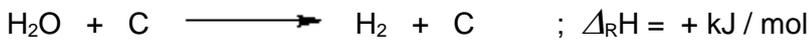
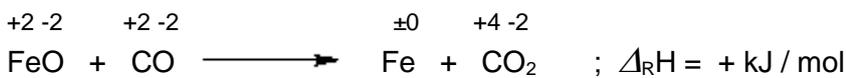
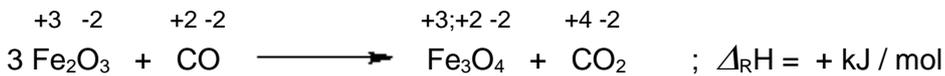
Q: de.wikipedia.org ()

der Hochofen-Prozess

Energie-liefernde Reaktionen

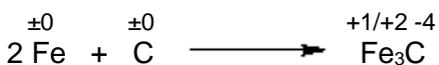


Energie-verbrauchende Reaktionen



Reduktionsstörer Schwefel

Weiter möglich:



Produkte:

Roheisen (enthält noch 4 % C) → Hart, spröde, brüchig, schmilzt ohne vorher zu erweichen / nicht schmiedbar) eignet sich als Guss-Eisen

Durch extra Oxidation des C im THOMAS-Birne wird Stahl (C-Gehalt unter 0,5 bis 1,7 %) → schmiedbarer Stahl

frisch abgestochenes – noch flüssiges – Roheisen oder festes Roheisen wird mit Hilfe von Lichtbogen in einem Wärme-isolierten Tiegel (Konverter) geschmolzen
BESSEMER- und THOMAS-Verfahren veraltet, arbeiteten mit Luft, die über den Boden eingeblasen wurde
abgelöst durch das effektivere Linz-Donawitz-Verfahren (hier wird reiner Sauerstoff über eine Lanze von oben eingeblasen)
durch Zusatz von Schrott und speziellen Metallen können ganz spezielle Legierungen produziert werden

Arbeits-Prinzipien

Insgesamt kontinuierliches Verfahren (Hochofen, der kalt wird ist entweder verloren oder muss in großen Abschnitten neu aufgebaut werden (z.B. Wechsel der Auskleidungen))
Diskontinuierliche Zuführung der Rohstoffe (Portions-weise, weil Apparat Gas-dicht gehalten werden muss)
Diskontinuierliche Abführung der Schmelze und Schlacke (Abfall- / Neben-Produkt)
Gegenstrom-Prinzip (Rohstoffe von oben zugegeben (Eisen und Schlacke unten entnommen), Luft von unten eingeblasen (Gichtgas wird oben abgeleitet))
Energie-Kopplung (Oxidation von Koks zu CO₂ und CO; weitere Oxidation von CO zu CO₂)
Energie wird zur Reduktion der Eisenerze benutzt sowie zur Schmelze des Eisen's (niedrig schmelzende) Schlacke dient als Absorptions-Mittel

6.2.8.1. moderne Wasserstoff-Technologie

Problem der Eisen-/Stahl-Industrie ist der hohe Verbrauch an fossilen Brennstoff in Form von Koks
der größte Anteil geht als CO₂ in die Atmosphäre

in sehr modernen Anlagen setzt man nun auf das ökologisch deutlich nachhaltigere Reduktions-Mittel Wasserstoff



beachtet man, dass Eisen(III)-oxid eher mehrschrittig reduziert wird, dann kann dies über die folgenden Gleichungen abgebildet werden:



praktisch muss die zweite Gleichung natürlich doppelt ablaufen, um das Eisen(II)-oxid aus der ersten aufzubrauchen
das ist vor allem auch bei energetischen Berechnungen mit zu betrachten

Veränderungen zum traditionellen Verfahren:

man erhält einen Feststoff: Eisen-Pulver; das Erz bzw. das Roh-Produkt wird während der Reduktion nicht geschmolzen

Roh-Produkt ist sehr unrein (rund 80 % Eisen), die sonst in der Schlacke gelösten Bestandteile / Verunreinigungen sind noch im Roh-Produkt enthalten

Nebenprodukt Wasser ist ökologisch unbedenklich

Wasserstoff muss aber hierfür auch produziert werden; ev. Nutzung von (überschüssiger) Wind-Energie

Wasserstoff ist schwer zu speichern und der Transport relativ verlustreich, da Wasserstoff auch durch Stahl diffundiert

große Mengen Wasserstoff beinhalten aber auch ein großes Risiko für Explosionen (Knallgas-Reaktion)

6.2.9. Redox-Reaktionen im Licht

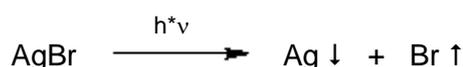
Photochemische sind sowieso schon eine ganz andere chemische Welt. Sie folgen einigen anderen Gesetzen. Hier soll uns aber mehr der Redox-Hintergrund interessieren. Die analoge Photographie mit echten Filmen ist gespickt mit Redox-Reaktionen. Beim analogen Fotografieren sind drei wesentliche Abschnitte zu betrachten. Das Belichten bringt das optische Bild auf den Film. Dieser muss dann beim Entwickeln in eine sichtbare Form gebracht werden. Das Fixieren sorgt dann dafür, dass der Film in eine stabilen Form bleibt, um dann z.B. Abzüge herzustellen. Das könnte man als vierten Prozess bezeichnen.

6.2.9.1. Schwarz-Weiß-Photographie

Film-Material besteht aus einem Träger-Material - zuerst war das Glas, dann Celluloid und heute ist ein Kunststoff (PET ... Polyethylenterephthalat). Auf diesem befindet sich eine Gelatine-Schicht mit den Licht-empfindlichen Chemikalien.

Der klassische Schwarz-Weiß-Film enthält Silber-Halogenide als Licht-empfindliche Substanzen. Die Silber-Halogenide werden in Form feiner Kristalle in die Gelatine eingebracht. Zumeist ist dies Silberbromid. Die Körnigkeit – also die Feinheit der Kristalle bestimmt dann später über die Auflösungs-Qualität des Film's.

Gelangt beim Belichten kurzzeitig Licht auf so ein Kristall-Körnchen, dann zerfällt das Silberbromid teilweise:



Die in der Gelatine liegenden Silber-Keime bestehen nur aus wenigen Silber-Atomen und bilden ein latentes Bild. In einer Dunkel-Kammer muss der Film nun entwickelt werden.

Dabei werden die restlichen Silber-Ionen des Körnchen's zu Silber reduziert:

Als Reduktions-Mittel verwendet man in der Fixier-Lösung 1,4-Dihydroxybenzen (Hydrochinon; 1,4-Dihydroxybenzol).



Die "entwickelten" Silber-Atome bilden nun einen schwarzen Fleck. Somit entsteht ein sichtbares Bild. Da diese (schwarzen) Stellen an den Stellen auftreten, wo vorher das (weiße) Licht aufgefallen ist, entsteht ein Negativ.

Beim Fixieren wird nun all das nicht entwickelte Silberbromid aus der Gelatine entfernt. Würde man dies nicht tun, würde der Film später nachdunkeln und völlig schwarz werden.

Als Fixier-Lösung wird Natriumthiosulfat verwendet. Dies wird gemeinhin auch Fixiersalz genannt.



Der Silber-Komplex kann dann mit reichlich Wasser aus der Gelatine heraus gespült werden.

Herstellung von Positiv-Abzügen:

unbelichtetes Fotopapier wird eine bestimmte Zeit mit weißem Licht belichtet. Zwischen Licht-Quelle und Fotopapier befindet sich das Negativ. Nun werden die nicht-"schwarzen" Stellen auf das Fotopapier übertragen.

Aufgaben:

1. Ein 1'000-Liter-Abfall-Container für Flüssigkeiten ist zu 95 % mit einer verbrauchten Fixier-Lösung gefüllt. Diese enthält Silber-Ionen mit einer Massen-Konzentration von 4,8 g/l.
 - a) Berechnen Sie die Masse an gelöstem Silber in dem Abfall-Container!
 - b) Berechnen Sie die Stoffmengen-Konzentration für die Silber-Ionen in der Container-Flüssigkeit!
 - c) Die Silber-Ionen sollen mit Hilfe von Zink-Pulver ausgefällt werden. Stellen Sie dazu die Reaktions-Gleichung auf und bestimmen / begründen Sie den Reaktions-Typ!
 - d) Machen Sie Aussagen zur Spontanität der Reaktion! Finden Sie mehr als eine Begründung? Wenn JA, welche?
 - e) Berechnen Sie die Masse an Zink, die mindestens verwendet werden muss, um das Silber in der Container-Flüssigkeit auszufällen!
 - f) Ein Auszubildender schlägt vor, mangels Zink-Pulver Zink-Stücke (in der klassischen Tropfen-Form) einzusetzen. Setzen Sie sich mit dem Vorschlag auseinander!

6.2.9.2. Farb-Photographie

komplexe Aufgaben:

1. Stellen Sie die Reaktions-Gleichungen für die folgenden Reaktionen auf! Begründen Sie kurz die Zugehörigkeit zu den Redox-Reaktionen!
 - a) Kohlenstoff-Pulver reagiert mit Schwefelsäure zu Kohlenstoffdioxid und Schwefeldioxid
 - b) im alkalischen Milieu reagieren Permanganat-Ionen mit Sulfid-Ionen zu Manganat- und Sulfat-Ionen
 - c) Kaliumdichromat reagiert im sauren Milieu mit Eisen(II)-sulfat u.a. zu Chrom(III)- und Eisen(III)-Ionen
 - d) Herstellung von Stickstoffdioxid aus elementarem Kupfer und Salpetersäure (Nebenprodukt ist Kupfer(II)-oxid)
2. Zwei Zn/ZnSO₄-Zellen werden zu einer GALVANISCHEN Vollzelle zusammengeschaltet. Die eine Zelle enthält Zinksulfat mit einer Konzentration von 4 mol/l. Die andere Zinksulfat-Lösung ist 1 M.
 - a) Welche Reaktionen laufen in den Halb-Zellen jeweils bevorzugt ab? Geben Sie passende Reaktions-Gleichungen an!
 - b) Können Sie das Potential einer der beiden Halb-Zellen angeben? Wenn JA, warum und wie geht das und wie groß ist das Potential? Wenn NEIN, dann erläutern Sie, warum sich das Potential einer Halb-Zelle nicht angeben lässt!
 - c) Berechnen Sie die Leerlauf-Spannung der GALVANISCHEN Zelle!
 - d) Die höherkonzentrierte Halb-Zelle wird nun durch eine gleichhoch konzentrierte Cu/CuSO₄-Zelle ersetzt. Wie groß ist die Leerlauf-Spannung dieser Voll-Zelle! Geben Sie einen nachvollziehbaren Rechenweg an!

6.2.y. elektro-chemische Reaktionen (Elektro-Chemie)



Problem-Fragen für Selbstorganisiertes Lernen

Können Akku's explodieren?
Mindert Kälte die Akku-Leistung?

Was ist der Memory-Effekt?
Ist die älteste Batterie wirklich 2000 Jahre alt?

Halten Duracell-Batterien am längsten?
Verkürzt der Netzbetrieb eines Notebook's die Lebensdauer des Akku's?

Bedeutet der Sturz eines Akku ins Wasser den Akku-Tod?

Warum lassen sie Akku's aufladen und Batterien nicht?
Kann man fast entladene Batterien wieder ein wenig aktivieren?

Können Hacker den Akku eines Laptop's oder Tablet's manipulieren?
Ist das Entladen und Laden von Akku's nicht ein Widerspruch zum 2. Hauptsatz der Thermodynamik?

Kaum eines der modernen Kommunikations-Geräte kommt ohne Batterie oder Akku(mulator) aus.

Wie dramatisch bzw. wie stark die Schlüsselrolle von Akkumulatoren ist, sieht man am Beispiel der Elektro-Autos.

Definition(en): Elektro-Chemie

Die Elektro-Chemie ist das Teilgebiet der (physikalischen) Chemie, welches sich mit Phänomenen beschäftigt, die an der Phasen-Grenze von Elektroden und Elektrolyten ablaufen.

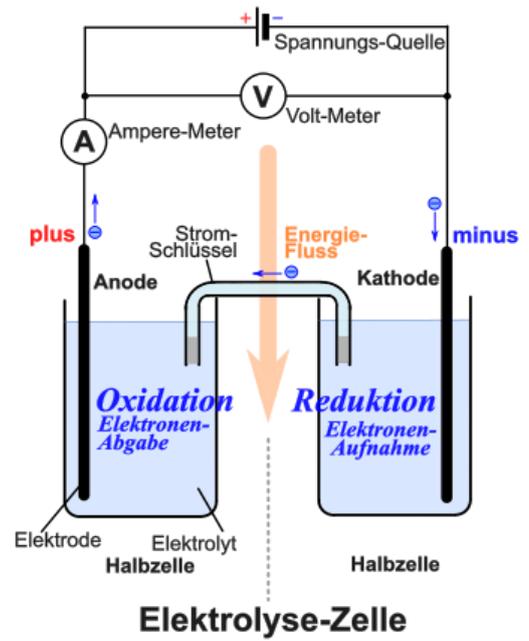
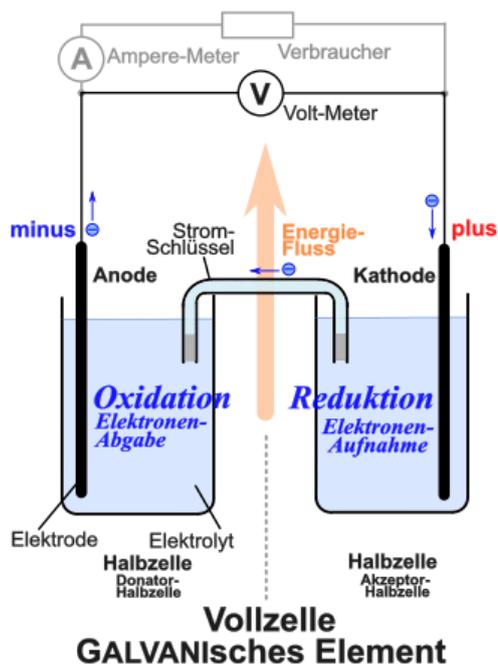
Definition(en): elektrochemische Reaktion

Elektrochemische Reaktionen sind die chemischen Vorgänge, bei denen Umwandlungen von elektrischer in chemische bzw. andersherum ablaufen.

Elektrochemische Reaktionen sind Redox-Reaktionen in Anordnungen zum Abgreifen oder Zugeben vom elektrischen Strom.

Elektrochemische Reaktionen sind Redox-Reaktionen die elektrischen Strom produzieren oder durch ihn steuerbar werden.

Orientierung Grundbegriffe



6.2.x.1. Elektrolyte

Viele Redox-Reaktionen laufen in wässrigen Umgebungen ab. Einige davon haben wir ja schon betrachtet (\rightarrow).

Wenn Stoffe beim Lösen frei bewegliche Teilchen – praktisch immer Ionen – bilden, dann nennen wir diese auch **Elektrolyte**. Der Name deutet die elektrische Leitfähigkeit (von griech.: *elektron*) durch ein Auflösen (lysis: auflösen) an. Hierbei handelt sich auch um die wichtigste Eigenschaft der Elektrolyte, nämlich frei bewegliche Ladungs-Träger zu bilden, die einen elektrischen Stromfluss ermöglichen. Elektrolyte gehören zu den **Leitern 2. Klasse**. (Leiter 1. Klasse sind Stoffe – i.A. Metalle, bei denen die Leitfähigkeit auf frei beweglichen Elektronen beruht.)

Den Vorgang des AuflöSENS nennen wir auch elektrolytische Dissoziation.

Für Lösungen von ionischen Verbindungen hat sich der Begriff **echte Elektrolyte** eingebürgert. Darunter verstehen wir alle Verbindungen, die im festen Zustand aus Ionen aufgebaut sind und diese entweder beim Schmelzen oder beim Lösen in polaren Lösungsmitteln (meist Wasser) freigegeben. Da die festen Ionen-Kristalle keine frei-beweglichen Ladungsträger enthalten, sind die Feststoffe elektrisch nicht leitend.

Bei bestimmten Störungen der Ionen-Kristalle durch (ausreichend viele) Einlagerungen (Verunreinigungen, Dotierungen) kann eine gewisse elektrische Leitfähigkeit beobachtet werden. Diese Stoffe zählen wir dann zu den Halbleitern.

$$Q = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ As} \quad \text{für eine Elementar-Ladung, z.B. ein Elektron}$$

$$Q^+ = z^+ \cdot e$$

$$Q^- = z^- \cdot e$$



$$n_e = n^+ \cdot z^+ = n^- \cdot z^- \quad n_e \dots \text{elektrochemische Wertigkeit}$$

$$\text{z.B.: } n_e [\text{NaCl}] = 1, \quad n_e [\text{BaSO}_4] = 2$$

Definition(en): Elektrolyt

Ein Elektrolyt ist eine Verbindung, die im gelöstem, (ver-)flüssig(t)en oder festen Zustand in Ionen zerfällt.

Ein Elektrolyt ist die Lösung oder die Schmelze eines Stoffes, welche elektrische leitfähige Ladungsträger (aus diesem Stoff) enthält.

Definition(en): echtes Elektrolyt

Ein echtes Elektrolyt ist eine Verbindung, die auch im festen Zustand aus Ionen besteht und im der schmelze oder in einer Lösung in die Ionen zerfällt.

Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit während der Schmelze von Ionen-Kristallen

Materialien / Geräte:

Porzellan-Tiegel oder -Schiffchen, Brenner, Leitfähigkeits-Prüfer

Durchführung / Ablauf:

- ungefähr 2 g Blei(II)-chlorid wird in einen Porzellan-Tiegel gegeben
- erstes Messen der elektrischen Leitfähigkeit
- Schmelzen des Salzes über dem Brenner
- zweites Messen der Leitfähigkeit
- Abkühlen lassen der Schmelze
- Beobachten der Leitfähigkeit während des Abkühlens

Der mögliche elektrische Stromfluss in einer Schmelze eines echten Elektrolytes beweist die Existenz frei beweglicher Ladungs-Träger. Im Fall eines Ionen-Kristall kommen dafür nur Ionen in Frage.

Der Lösungs-Vorgang ist ein freiwilliger (sprich exergoner) Vorgang. Dabei wird zum Einen eine Hydratations-Energie frei. Diese entsteht bei der Bildung von Wasser-umhüllten Ionen – den sogenannten Hydraten. Zum anderen muss die Gitter-Energie überwunden werden. Diese Energie wurde bei der Bildung der Ionen-Gitter frei. Nun muss sie zugeführt werden, damit die Ionen sich aus dem Gitter abtrennen können.

Betrachten wir die Energien ganz thermodynamisch definiert, dann gehen wir von einer isobaren Größe aus. Somit haben es mit der Hydratations-Enthalpie und der Gitter-Enthalpie zu tun.

Betrachtet man den gesamten Lösungs-Vorgang, dann ergibt sich die Lösungs-Enthalpie als Differenz zwischen der (frei-werdenden) Hydratations-Enthalpie und der (zur Gitter-Aufbrechung gebrauchten) Gitter-Enthalpie:

$$\Delta_L H = \Delta_H H - \Delta_G H$$

Bezogen auf molare Menge und unter Standard-Bedingungen gilt dann:

$$m \Delta_L H = m \Delta_H H - m \Delta_G H$$

Je nach Differenz haben wir es mal mit einem endothermen und mal mit einem exothermen Lösungs-Vorgang zu tun.

energetische Beobachtung der Lösungs-Vorgänge ausgewählter Elektrolyte

Materialien / Geräte:

Reagenzgläser, Wasser, Thermometer, Natriumhydroxid-Plätzchen, Ammoniumchlorid

Durchführung / Ablauf:

- jedes Reagenzglas mit 10 ml Wasser füllen
- Messen der Temperatur
- Lösen jeweils eines Elektrolyt's im Wasser
- Messen der Temperatur

Endotherm – also mit Abkühlung des Lösungs-Mittels bzw. der Umgebung – lösen sich z.B. die Elektrolyte Natriumhydroxid, Natriumfluorid und .

Eine Erwärmung des Lösungs-Mittels bzw. der Umgebung beobachtet man bei Ammoniumchlorid, und . Hierbei handelt es sich einen exothermen Lösungs-Vorgang.

Stoffe, die in Wasser in Ionen dissoziieren – im festen Zustand aber nicht aus Ionen aufgebaut sind – heißen **potentielle Elektrolyte**. Ihre Gitter / Kristalle sind aus Molekülen mit polaren Bindungen aufgebaut.

Der Lösungs-Vorgang von potentiellen Elektrolyten ist zumeist exotherm, da hier geringere Gitter-Energien zu überwinden sind.

energetische Beobachtung der Lösungs-Vorgänge potentieller Elektrolyte

Materialien / Geräte:

Reagenzgläser, Wasser, Thermometer, konzentrierte Schwefelsäure, Citronensäure, Schutzbrille

Durchführung / Ablauf:

- jedes Reagenzglas mit 10 ml Wasser füllen
- Messen der Temperatur
- langsames Tropfen-weises Zusetzen der conc. Schwefelsäure
- Messen der Temperatur

Wie wir es schon von den Lösungs-Gleichgewichten und den Säure-Base-Reaktionen her kennen, sind die Dissoziationen nicht immer gleich und schon gar nicht vollständig. Wir unterscheiden deshalb auch bei den Elektrolyten starke und schwache.

Starke Elektrolyte zerfallen vollständig in Ionen. Dazu gehören die meisten echten und viele potentielle Elektrolyte.

Kommt es nur zu einer teilweisen Dissoziation und ein Großteil der Teilchen liegt undissoziiert in der Lösung vor, dann sprechen wir von **schwachen Elektrolyten**. Zu diesen gehören die Essigsäure und Ammoniak. (Die üblichen Verdächtigen: Irgendwie trifft man sich immer wieder!)

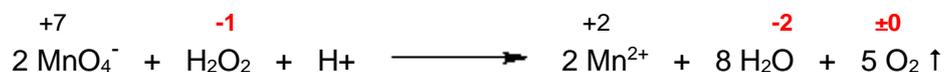
I.A. haben starke Elektrolyte eine deutlich höhere elektrische Leitfähigkeit als schwache. Es liegen in den Lösungen einfach zu wenig bzw. deutlich weniger frei bewegliche Ladungs-Träger (Ionen) vor.

Je nach der ablaufenden Teilreaktion innerhalb einer Redox-Reaktion unterscheiden wir Reduktions- und Oxidations-Mittel.

Das **Reduktionsmittel** ist der Stoff, der den Reaktions-Partner reduziert, selbst dabei oxidiert wird.

Dementsprechend wird das **Oxidations-Mittel** selbst reduziert, während es dafür sorgt, dass der Reaktions-Partner oxidiert wird.

Stoffe, die sowohl als Reduktions- als auch als Oxidations-Mittel reagieren können, heißen **Redox-Ampholyte**. Ein Beispiel ist Wasserstoffperoxid. Das Verhalten als Oxidations- oder Reduktions-Mittel wird durch den Reaktions-Partner bestimmt.



Aufgaben:

- 1.
2. *Prüfen Sie ob die nachfolgenden Stoffe / Ionen / Elemente Redox-Ampholyte sein können! Begründen Sie Ihre Aussage!*
- 3.

Sulfit-Ion
Nitrat-Ion
Sulfat-Ion
Sulfid-Ion

Exkurs: elektrische Leitfähigkeit

auch Konduktivität oder EC-Wert genannt (EC ... electrical conductivity)

beschreibt die Stärke der Fähigkeit eines Stoffes, den elektrischen Strom zu leiten

Formelzeichen σ (sigma) oder Λ (Lamda), selten γ (gamma) oder κ (kappa)

die SI-konforme Einheit lautet S/m (SIEMENS pro Meter)

die elektrische Leitfähigkeit leitet sich aus dem Quotienten der Stromdichte und der elektrischen Feldstärke ab

$$\sigma = \frac{I \cdot l}{U \cdot A_0}$$

in einer 0,5 M NaCl-Lösung fließt bei einer Spannung von 5 V ein Strom von 0,25 A
das entspricht einem Widerstand von 20 Ω
zum Vergleich 1 Mio mal besser leitfähig als Wasser

$$\sigma = \frac{0,25 \text{ A} \cdot 1 \text{ m}}{5 \text{ V} \cdot 0,01 \text{ m}^2} = 5 \frac{\text{S}}{\text{m}}$$

Zur Ermittlung und Berechnung wird der Quotient aus dem Produkt von Stromstärke (durch den Leiter) und Länge (des Leiters) und dem Produkt der (anliegenden) Spannung und des Querschnitts (des Leiters) verwendet.

praktisch der Kehrwert des spezifischen Widerstand's ρ (rho)
andere Bezeichnungen für den spezifischen Widerstand sind Resistivität oder ER-Wert (ER ... electrical resistivity)

Einheit ist $\Omega \cdot \text{mm}^2 / \text{m}$ (OHM und Quadratmillimeter pro Meter)

für Tabellen usw. werden die Werte mit der Dimensionen-gekürzten Einheit $\Omega \cdot \text{m}$ (OHM Meter) angegeben

diese Beziehung kann z.B. bei fehlenden Werten für die elektrische Leitfähigkeit helfen

Abgeleitet aus der elektrischen Leitfähigkeit klassifiziert man in:

- Supraleiter
- Leiter ($\sigma > 10^6 \text{ S/m}$)
- Halbleiter

und

- Nichtleiter ($\sigma < 10^{-8} \text{ S/m}$).

Je größer der Wert also ist, umso besser wird der elektrische Strom geleitet.

moderne Leitfähigkeits-Meßgeräte (für Lösungen und Schmelzen) – auch Konduktometer genannt – liefern die Werte zumeist in mS/m

Leitfähigkeits-Meßgeräte haben meist zwei herausragende feste Elektroden. Diese sind in einem definierten Abstand zueinander angeordnet. Zwischen diesen beiden Elektroden wird eine Wechsel-Spannung angelegt und die Stromstärke gemessen. Diese wird dann intern in die Leitfähigkeit gewandelt. (Mit der Wechsel-Spannung verhindert man ausgeprägte chemische Vorgänge (\rightarrow Elektrolysen).)

6.2.y.1. GALVANISCHE Elemente

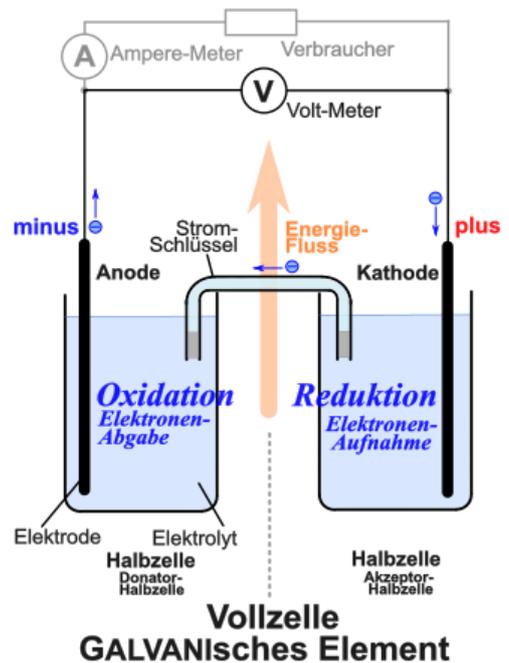


ist Einrichtung zur Umwandlung von chemischer Energie in elektrische Kombination aus zwei verschiedenen Elektroden und mindestens einem Elektrolyten oder – wie wir noch sehen werden – aus zwei gleichartigen Elektroden und einem Elektrolyten in unterschiedlicher Konzentration

Definition(en): GALVANISCHES Element

Ein GALVANISCHES Element ist eine elektrochemische (Voll-)Zelle aus zwei Elektroden, an denen chemische Reaktionen freiwillig ablaufen.

(Das Gegenstück ist die Elektrolyse-Zelle, in der chemische Reaktionen durch Anlegen einer elektrischen Spannung erzwungen werden.)



Definition(en): (elektrochemische) Elektroden

Eine Elektrode ist ein elektrisch-leitenden Feststoff, der mit einem Elektrolyten in Kontakt ist.

Elektroden sind mehr-phasige System, in dem sich zwischen zwei hintereinanderliegenden Phasen durch Stoff-Umsätze ein elektro-chemisches Gleichgewicht herausbildet.

→ daraus folgt, dass Systeme, die nur aus verschiedenen Metallen bestehen, keine Elektroden sind

Elektroden-Typen

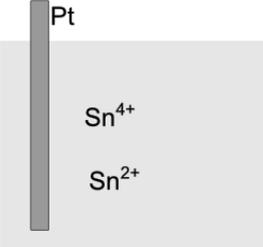
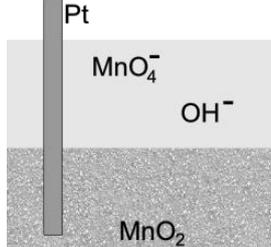
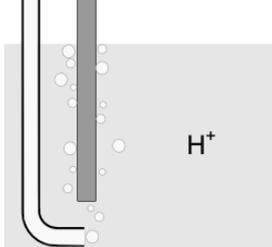
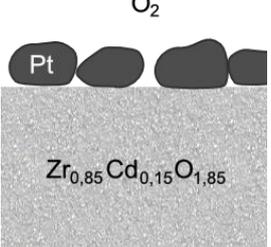
- Ionen-Elektroden (Ionen treten durch die Phasengrenze durch)
- Redox-Elektroden (Elektronen treten durch die Phasengrenze durch)

- (Silber / wässrige Silbernitrat-Lösung)
- (Silber / festes Silberoxid, wässrige Kaliumchlorid-Lösung)
- (Natriumamalgam / wässrige Natriumchlorid-Lösung)
- (Natrium-Glas mit Quellschicht / wässrige Lösung)
- (Platin / wässrige Lösung mit Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen)
- (Graphit / Chlor-Gas, Natriumchlorid-Schmelze)
- Platin / Gasphase, oxidischer Festelektrolyt
- (Wasser mit Chinolin gesättigt, Chinolinchlorid / Chinolin mit Wasser gesättigt, Kaliumnicotinat)
- wässrige Lösung von Kaliumhexacyanoferrat, Kaliumchlorid / für Cyanoferrat-Ionen undurchlässige Membran / wässrige Kaliumchlorid-Lösung

Paarung Oxidation und Reduktion an einer Elektrode

Eine Elektroden-Reaktion läuft stets in der einen Richtung als Oxidation und in der Gegenrichtung als Reduktion ab.

.

			
homogen	heterogen	heterogen	heterogen
flüssig	flüssig / fest	flüssig / gasförmig	fest / gasförmig

Eine Elektrode und ein Elektrolyt bilden eine Halb-Zelle (auch: Halb-Element, Halb-Kette). Kombiniert man zwei Halb-Zellen, dann erhält man eine Vollzelle (auch: Voll-Element, GALVANISCHES Element, galvanische Zelle).

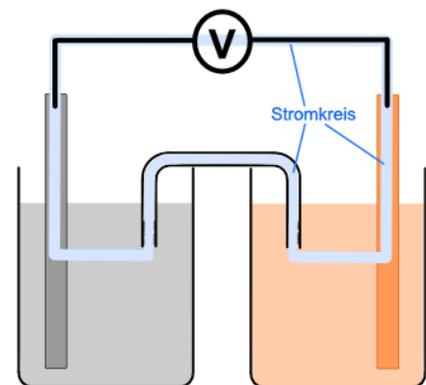
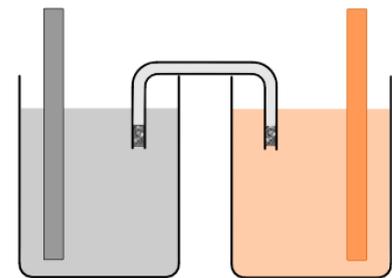
Der klassische Aufbau einer Voll-Zelle besteht aus zwei eigenständigen Halb-Zellen. Jede Halb-Zelle ist aus einer Elektrode und einer Elektrolyt-Lösung aufgebaut.

Zum Schließen des elektrischen Stromkreises sind beide Halb-Zellen über einen sogenannten (elektrolytischen) Stromschlüssel verbunden. Dieser besteht zumeist aus einem U-Rohr od.ä., welches mit einem guten Elektrolyt (z.B. Kaliumnitrat) gefüllt ist. Die Enden sind mit Filterpapier-Stopfen gegen Auslaufen gesichert.

In jeder Halb-Zelle können hier ungestört von chemischen Vorgängen in der anderen Halb-Zelle die entsprechenden Reaktionen ablaufen. Die Gesamt-Meß-Apparatur wird dann noch um ein Spannungs-Meßgerät (VOLT-Meter) ergänzt, so dass dann der Stromkreis wirklich geschlossen ist.

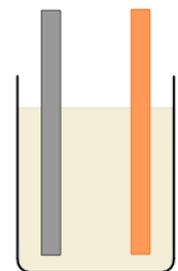
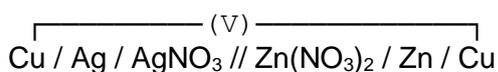
Bei Bedarf kann zusätzlich! noch ein AMPERE-Meter (Meßgerät für die Stromstärke) mit in Reihe geschaltet werden. Damit lässt sich dann auch die Leistungsfähigkeit der Voll-Zelle bestimmen.

Die Spannung, die wir messen heißt Zell-Spannung U .



Soll eine Elektrolyt-Lösung für beide Halb-Zellen verwendet werden, dann kann man beide Elektroden direkt in die Lösung tauchen.

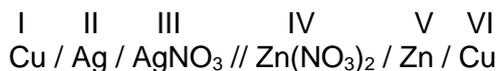
Schreibweise GALVANISCHE Zellen (Zell-Formel)



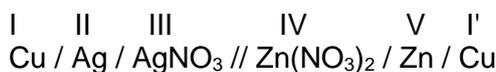
zwei Halbzellen oder Halbzelle und Strom-Brücke werden durch // voneinander getrennt, zwischen ihnen wandern normalerweise nur Elektronen oder bestimmte Ionen (semi-permeabel)

die Stoffe einer Halbzelle werden durch / getrennt, und zwar in der Reihenfolge, wie der Strom durch sie fließt

die beiden äußeren Stoffe sind die Pole (elektrischen Anschlüsse)
 hier wird die Spannung gemessen oder der Elektrolyse-Strom zugeführt
 zur Kennzeichnung und Unterscheidung ev. gleicher Stoff-Kombinationen werden über die
 Stoffe römische Ziffern notiert



damit lassen sich z.B. die beiden Cu-Elektroden unterscheiden
 es ist aber auch eine Kennzeichnung mit Hochkomma für vergleichbare Stoffe möglich



Typen von Elektroden

- **Elektroden 1. Ordnung** Metall-Metall-Ionen Elektroden
 sind von der Konzentration der Metall-Ionen im Elektrolyt abhängig

- **Elektroden 2. Ordnung** Elektroden mit Elektrolyt-Lösungen von schwerlöslichen Salzen
 sind praktisch von der Konzentration der Kationen unabhängig, weil diese aus einem Niederschlag (des schwerlöslichen Salzes) immer wieder nachgebildet werden bzw. ausfallen
 (damit eine veränderliche Konzentration der Anionen das Ionenprodukt nicht stört, wird mit einer hohen Anionen-Konzentration gearbeitet)

- **Redox-Elektroden** der Elektronen-ableitende Stoff nimmt nicht an der elektro-chemischen Reaktion teil
 die eigentliche Elektronen liefernde oder verbrauchende Reaktion läuft im Elektrolyten ab

- **Ionen-sensitive Elektroden** sind nur von der Konzentration eines Ion's abhängig

Definition(en): Anode
Die Anode ist die Elektrode, an der die Oxidation abläuft.
Die negativ geladene Elektrode einer GALVANischen Zelle nennt man Anode.
In einem elektrochemischen System ist die Elektrode die Anode, zu der die negativ geladenen Ladungs-Träger (aus dem / im) Elektrolyt wandern.
Die Anode ist die Halbzelle (in einem GALVANischen System), die das negativere Potential besitzt.

Definition(en): Kathode

Die Kathode ist die Elektrode, an der die Reduktion abläuft

Die positiv geladene Elektrode einer GALVANISCHEN Zelle nennt man Kathode.

In einem elektrochemischen System ist die Elektrode die Kathode, zu der die positiv geladenen Ladungs-Träger (aus dem / im) Elektrolyt wandern.

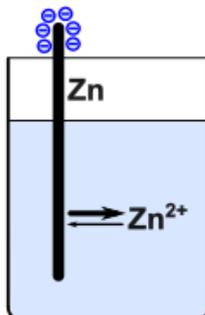
Die Kathode ist die Halbzelle (in einem GALVANISCHEN System), die das positivere Potential besitzt.

Jede Elektrode hat ein Potential E . Unter Potential kann man die Ladung der Elektrode oder auch die Bereitschaft der Elektrode Ladungs-Träger abzugeben oder aufzunehmen verstehen.

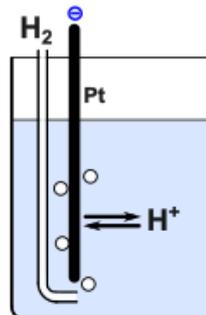
Elektroden, an denen bevorzugt die Oxidation (Elektronen-Abgabe) abläuft, besitzen ein negatives Potential. Die Elektrode löst sich bevorzugt auf und die freigesetzten Elektronen verbleiben an der Elektrode. Sie machen das Potential dieser Elektrode aus. Dies können wir z.B. bei einer Zink-Elektrode beobachten (s.a. Abb. unten links).

Eine Wasserstoff-Elektrode hat da eher weniger Ladungen an der ableitenden Elektrode. Hier liegt ein ausgewogenes Gleichgewicht zwischen Oxidation und Reduktion vor.

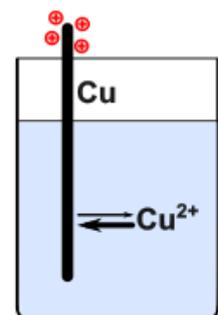
Bei einer Cupfer-Elektrode ist die Reduktion deutlich bevorteilt. Die Cupfer-Ionen aus der Lösung sind bestrebt sich an der Elektrode abzusetzen (od. als amorpher Cupfer-Schlamm auszufallen). Dazu sind aber Elektronen notwendig. Es entsteht somit an der Elektrode ein Elektronen-Mangel, den wir als positive Ladung beschreiben.



Potential = stark negativ



Potential = negativ

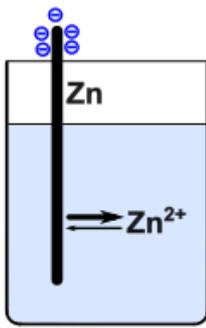


Potential = positiv

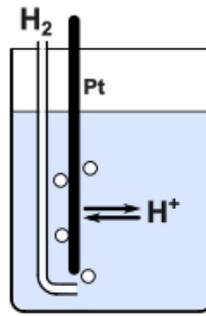
Es gibt kein Mess-Gerät, mit dem man die Menge der Ladungen – also das Potential – an einem Punkt (hier der Elektrode) messen könnte. Eine Messung funktioniert nur in einem Stromkreis. Dazu benötigt man aber eine zweite Elektrode. Messen wir nun die Spannung, setzt diese sich aus den Potentialen beider Elektroden zusammen. Wir suchen aber immer noch das Potential einer einzelnen Elektrode.

Mit einem Kniff kann man das Problem relativieren. Man definiert einfach eine bestimmte Elektrode als die Bezugs-Elektrode. Ihr wird damit das Potential 0 V zugeordnet. Alle anderen Elektroden können nun mit der Bezugs-Elektrode verglichen werden. Die Zell-Spannung ist dann gleich dem Potential der getesteten Elektrode. Als Bezugs-Elektrode hat man sich auf die Wasserstoff-Elektrode geeinigt. Ihr Potential liegt irgendwo in der Mitte der Potentiale der verschiedenen Elektroden. Außerdem kann man einige wichtige Parameter für das Potential bei ihr durch andere physikalisch-chemische Größen charakterisieren. Dazu mehr bei den sogenannten Standard-Elektroden (→ [6.2.y.2. elektro-chemische Spannungs-Reihe](#)).

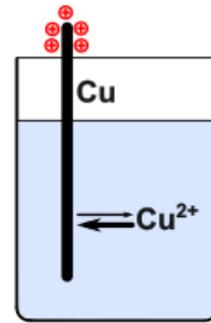
Das Potential einer Elektrode kann man sich als Spannung nur dieser Elektrode gegen Masse bzw. einer Bezugs-Elektrode mit einem Potential von 0 V verstehen.



Potential = negativer



Bezugs-Elektrode
Bezugs-Potential = 0 V



Potential = positiver

Die Potentiale der Elektroden sind in der elektrochemischen Spannungs-Reihe gelistet. Sie gelten nur für Standard-Bedingungen (Ionen-Konzentration $c = 1 \text{ M}$; $T = 298 \text{ K}$, $p = 101,3 \text{ kPa}$)

Ein GALVANISCHES Element hat immer eine Zell-Spannung U , die aus den Potentialen E der Elektroden zusammensetzt ist.

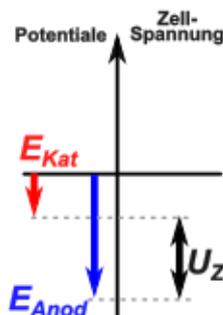
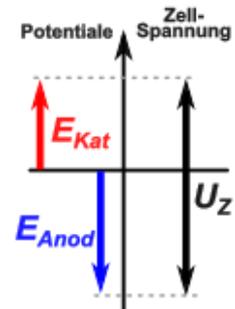
$$U = \Delta E = E_{\text{Kat}} - E_{\text{Anod}}$$

positivere
negativere
Elektrode
Elektrode

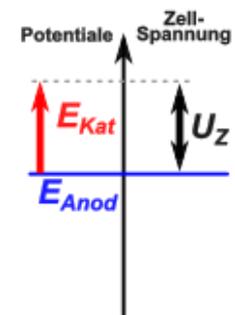
Die Subtraktion ist notwendig, da die Potential gegen die Bezugs-Elektrode gemessen wurden und die edleren ein positives Vorzeichen haben und die unedleren ein negatives.

Auch zwei Elektroden mit einem negativen oder einem positiven Potential können in der Kombination eine Zell-Spannung liefern.

Die Zell-Spannung wird auch als elektromotorische Kraft bzw. als Klemmen-Spannung bezeichnet.



Zell-Spannung zwischen zwei Elektroden mit negativem Potential



Zell-Spannung zwischen einer Elektroden mit positivem Potential und einer Bezugs-Elektrode

Definition(en): Zell-Spannung (elektromotorische Kraft)

Die Zell-Spannung U oder ΔE ist die elektrische Spannung, die zwischen den Polen einer GALVANISCHEN Zelle besteht.

Die Zellspannung ΔE ist die elektrische Potential-Differenz, die zwischen den leitenden Anschlüssen einer GALVANISCHEN Zelle besteht.

Mit Hilfe der Zell-Spannung können wir nun auch das Elektroden-Potential etwas vorstellbarer definieren.

Definition(en): Elektroden-Potential

Das Elektroden-Potential ist der Teilbeitrag einer Halbzelle zur Zell-Spannung (der Vollzelle).

Das Elektroden-Potential ist die Zell-Spannung, die eine Halbzelle bzw. eine Elektrode gegen eine Referenz-Elektrode bildet.

(Als klassische Referenz-Elektrode ist die Standard-Wasserstoff-Elektrode, deren Elektroden-Potential mit 0 V angesetzt wird.)

Aufgaben:

1. Geben Sie die Potentiale der folgenden Elektroden (Standard-Elektroden) an!

- | | | |
|-----------------------------------|-------------------------------------|--|
| a) Zn/Zn ²⁺ | b) Mg/Mg ²⁺ | c) Au/Au ⁺ |
| d) Fe/Fe ²⁺ | e) Fe/Fe ³⁺ | f) Fe ²⁺ /Fe ³⁺ |
| g) H ₂ /H ⁺ | h) Cl ₂ /Cl ⁻ | i) Mn ²⁺ /MnO ₄ ⁻ |

2. Berechnen Sie die Zell-Spannung für das DANIELL-Element!

3. Mit welcher Kombination an (Standard-)Metall-Elektroden könnte man die größte Zell-Spannung erzeugen? Erläutern Sie Ihr Vorgehen!

Definition(en): Zell-Reaktion

Die Zell-Reaktion ist die Redox-Reaktion, auf der ein elektro-chemisches System aufbaut.

Die Summe der elementaren Elektroden-Reaktionen an der Anode und der Kathode nennt man Zell-Reaktion.

Addiert man die Teilreaktionen der Oxidation und Reduktion eines elektrochemischen Systems, dann erhält man die Zell-Reaktion.

Einteilung GALVANischer Zellen

Primär-Zellen

sind die als Batterie bekannten Konstruktionen

Prozess der Gewinnung von elektrischer Energie ist irreversibel, läuft nur einmal in eine Richtung ab

die Umkehrung des Vorganges ist innerhalb der Konstruktion nicht möglich

Strom fließt immer nur in eine Richtung

Primär-Zellen werden praktisch durch das Zusammenfügen geladen, da bestimmte Reaktions-Produkte entweder entweichen können oder sich in der Konstruktion weit verbreiten (auseinander wandern) können, ist eine Umkehrung nach dem Entladen nicht mehr möglich
praktisch meist geschlossene Systeme, können aber auch offen sein

Sekundär-Zellen

sind die Akkus (Kurzform von Akkumulator)

Prozesse von Gewinnung der elektrischen Energie und dem Einspeichern können mehrfach wiederholt werden

prinzipiell sind die Vorgänge also reversibel, technisch sind die Zyklen von Laden und Entladen aber begrenzt

Strom fließt abwechselnd in beide Richtungen

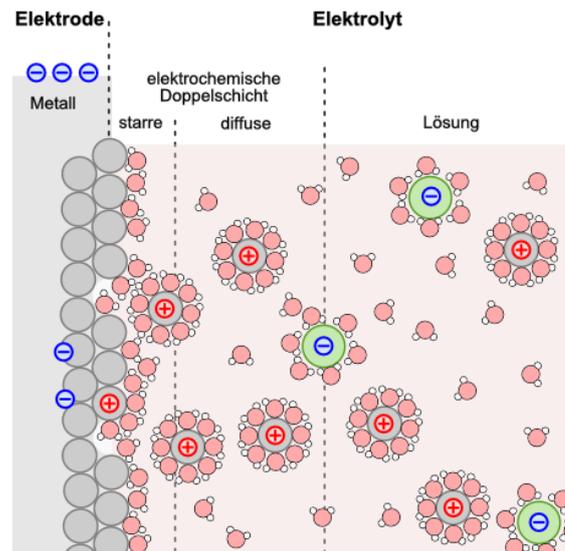
sind den geschlossenen Systemen zuzuordnen

Tertiär- bzw. Brennstoff-Zellen

bei dieser Art von Zellen wird in kontinuierlichen Prozessen (dauerhaft) elektrische Energie gewonnen; dazu ist eine kontinuierliche Stoff-Zufuhr notwendig

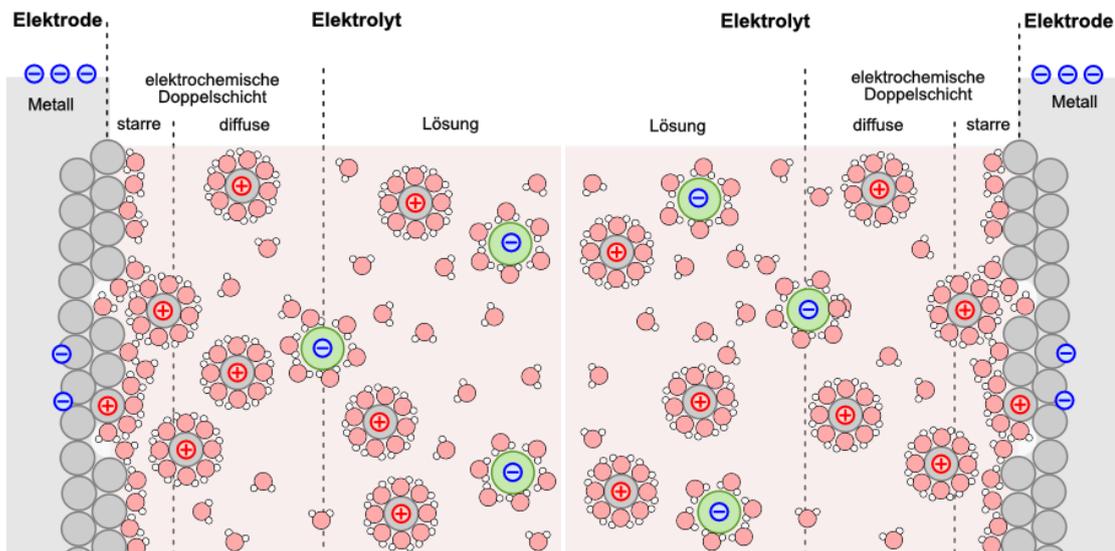
sind immer offene Systeme, Fließgleichgewicht

praktisch sind immer zwei Halbzellen (Halb-Elemente) vorhanden, die immer aus Elektrode und Elektrolyt bestehen
häufig sind die Halbzellen räumlich isoliert



GALVANisches Halbelement

damit der Stromkreis geschlossen wird, baut man zwischen die beiden Elektrolyt-Lösungen entweder ein Diaphragma oder eine GALVANische Brücke (Ionen-Brücke, GALVANischer Schlüssel) ein



GALVANisches Element aus zwei zusammengesetzten Halb-Elementen

aufräumen mit weit verbreiteten Irrglauben, die eine der beiden Metall-Elektroden wäre positiv geladen; richtiger ist, dass sie weniger negativ ist, was sie im Stromkreis zur positiven Elektrode (Kathode) macht

chemisch findet an einer Elektrode die Oxidation und an der anderen die Reduktion statt somit ist also ein GALVANisches System ein Redox-System

bei einem Halb-Element taucht eine Metall-Elektrode in einem passenden Elektrolyt, dieses enthält das Metall-Ion und irgendwelche Säurerest-Ionen

da die Säurerest-Ionen nicht an den chemischen Vorgängen teilnehmen, werden sie häufig völlig ignoriert

je nach edlem bzw. unedlem Charakter geben die Elektroden Metall-Ionen ab oder es scheiden sich Metall-Atome aus der Lösung an der Elektrode ab
beim Lösen der (unedleren) Metalle – also der Bildung der Metall-Kationen – bleiben Elektronen "übrig", die zuerst einmal als Ladung an der Elektrode bleiben oder dann über den geschlossenen Stromkreis zur anderen Elektrode fließen,
an dieser werden die Elektronen dazu benutzt, um die edlen Metall-Ionen aus der Lösung in Atome umzuwandeln, sie verbleiben zumeist an der Elektrode
bei der Kathode ist es nicht notwendig, dass diese aus dem Metall besteht, welches sich absetzen soll, es funktioniert auch mit inerten Stoffen / Metalle, wie z.B. Kohlenstoff (Graphit) oder Platin

grob gesehen

im Feinen bilden sich charakteristische Schichten, in denen verschiedenste Vorgänge ablaufen
neuere Forschungen finden immer mehr Details über diese Schichten heraus und zeigen uns mal wieder, dass auch scheinbar sehr einfache Vorgänge in ihrer eigentlichen Natur sehr kompliziert sein können und noch lange nicht vollständig erforscht oder verstanden werden

FARADAYSches Gesetze



Zu Beginn des 19. Jahrhunderts beschäftigte sich Michael FARADAY (1791 – 1867) mit den Auswirkungen des elektrischen Strom's auf chemische Stoffe. Der elektrische Strom war zu dieser Zeit ein wenig verstandenes – und zum Teil eher als Teufelswerk verstandenes – Phänomen.

1834 veröffentlichte FARADAY dann seine Erkenntnisse.

Gesetze wahrscheinlich unabhängig auch von Carlo MATTEUCCI (1834 /1835) entdeckt

beide stellten fest, dass sich die Stoffmengen, die sich bei einer Elektrolyse absonderten / veränderten, abhängig von der Menge des eingesetzten elektrischen Strom's war
Je mehr Strom (gemeint hier Stromstärke bei konstanter Spannung) eingesetzt wurde, umso mehr Stoff wurde verändert.

Erstes FARADAYSches Gesetz

Die Stoffmenge, die sich während einer Elektrolyse an einer Elektrode abscheidet ist der proportional der durch die Elektrode geleitet elektrische Ladung.

$$n \sim Q$$

$$n \sim I \cdot t$$

Q ... Ladung [C]
n ... Stoffmenge [mol]

$$[1 \text{ C} = 1 \text{ A s}]$$

es gilt: $Q = I \cdot t$ und $\frac{U}{I} = \text{const} = R$ (s. dazu später)

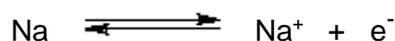
I ... Stromstärke [A]
t ... Zeit [s]

U ... Spannung [V]
R ... Widerstand [Ω]

Die Einheit der elektrischen Ladung heißt C für COULOMB. (sprich: **Kuhlomp**)

Die elektrische Ladung ist die Ladungs-Menge, die in einer bestimmten Zeit bewegt wird.

Der Zusammenhang zwischen den bewegten Elektronen – die der Stromstärke entsprechen – und den umgesetzten Stoffmengen ist in unseren Reduktions- bzw. Oxidations-Gleichungen gut nachzuvollziehen:



Die Bildung eines **ein**-wertigen Ion's setzt eben genau **ein** Elektron frei. Während es **zwei** Mol, dann bilden sich auch **zwei** Mol Elektronen.



Das entspricht auch dem doppelten Strom. Zur Erinnerung, der elektrische Strom ist der Transport / Bewegung elektrischer geladener Teilchen (Ladungs-Träger).

Bei der Bildung eines **zwei**-wertigen Ion's werden genau **zwei** Elektronen frei usw. usw.



Hier ist das gefühlte Verhältnis ja scheinbar nur **1 : 2**, da ja nur ein Magnesium-Ion frei wird. Bei der Verwendung der doppelten Menge bleibt aber das Verhältnis wiederum konstant **1 : 2**.



Die Beachtung der Wertigkeit kommt nun auch im nächsten FARADAYSchen Gesetz zum Tragen.

Zweites FARADAYSches Gesetz

Die durch eine bestimmte Ladungs-Menge abgeschiedene Masse eines Elements ist proportional zu dessen Atom-Masse und umgekehrt proportional zu dessen Wertigkeit.

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{z_2}{z_1} \quad n_1 \cdot z_1 = n_2 \cdot z_2$$

n ... Stoffmenge [mol]
z ... Wertigkeit des Ions bzw. des Redox-Paares

heutige Formulierung als physikalische Formel:

für ein einwertiges Ion (Redox-Paar) gilt:

$$\frac{Q_1}{n_1} = e \cdot N_A = F$$

Q ... Ladung [C]
Q₁ ... Ladung(-Menge) für ein einwertiges Ion [C]
n ... Stoffmenge [mol]
n₁ ... Stoffmenge [1 mol]

dementsprechend für ein z-wertiges:

$$\frac{Q}{n} = e \cdot N_A \cdot z = F \cdot z$$

e ... Elementar-Ladung [1,6022 * 10⁻¹⁹ C]
N_A ... AVOGADRO-Konstante [6,022 * 10²³ mol⁻¹]
F ... FARADAY-Konstante [96485 C * mol⁻¹]
z ... Wertigkeit des Ions bzw. des Redox-Paares

$$Q = F \cdot z \cdot n = e \cdot N_A \cdot z \cdot n = I \cdot t$$

bezieht man die molare Masse M mit ein, dann folgt aus der Beziehung:

$$M = \frac{m}{n}$$

M ... Molare Masse [g * mol⁻¹]
m ... Masse [g]

die Formel:

$$m = \frac{M \cdot Q}{z \cdot F} \quad \text{oder auch:} \quad n = \frac{I \cdot t}{z \cdot F}$$

häufig wird das elektrochemische Äquivalent \ddot{A}_e benutzt, dass über:

$$\ddot{A}_e = \frac{M}{z \cdot F}$$

\ddot{A}_e ... elektrochemisches Äquivalent [g]

berechnet und tabelliert werden kann. Somit lässt sich die Masse m auch aus einem Tabellenwert und der bestimmten Ladungs-Menge ermitteln:

$$m = \ddot{A}_e \cdot Q$$

Die Ladungs-Menge ist für uns über die Stromstärke I und die Elektrolyse-Zeit t zugänglich:

$$Q = I \cdot t$$

Daraus leiten sich die praktischen Formeln:

I ... Stromstärke [A]
 t ... Elektrolyse-Zeit [s]

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F}$$

$$Q = \frac{m \cdot z \cdot F}{M}$$

$$Q = \frac{\Phi \cdot m \cdot z \cdot F}{M}$$

Φ ... Stromausbeute (Anteil des Gesamtstrom's der (direkt / ausschließlich) für die Elektroden-Reaktionen gebraucht wird)

$$t = \frac{m \cdot z \cdot F}{M \cdot I}$$

zur Berechnung der abgeschiedenen Masse bzw. der notwendigen Ladung für das Abscheiden einer bestimmten Masse bzw. die notwendige Elektrolyse-Zeit ab.

Stellt man die Gleichung so um, dass die Stoff-spezifischen Größen auf der linken Seite stehen und die Strommengen-beschreiben auf der rechten Seite:

$$\frac{m \cdot z}{M} = \frac{I \cdot t}{F}$$

dann können auch die Elektrolysen für zwei unterschiedliche Stoffe verglichen werden. Dabei ist eine definierte Strommenge die Bezugs-Größe.

$$\frac{m_1 \cdot z_1}{M_1} = \frac{I \cdot t}{F} = \frac{m_2 \cdot z_2}{M_2}$$

Dies führt zu einer alternativen Formulierung des 2. FARADAYSchen Gesetzes:

$$\frac{m_1 \cdot z_1}{M_1} = \frac{m_2 \cdot z_2}{M_2} \quad \text{bzw.} \quad \frac{m_1 \cdot z_1}{m_2 \cdot z_2} = \frac{M_1}{M_2}$$

Zweites FARADAYSches Gesetz (alternative Formulierung)

Werden bei den Elektrolysen zweier verschiedener Ausgangsstoffe mit der gleichen Strommenge durchgeführt, dann verhalten sich die Massen zueinander wie ihre Molaren Massen.

Aufgaben:

1. Berechnen Sie die elektrische Ladung, die in einem Leiter in einer Minute bewegt wird, wenn der gemessene Strom 2 Ampere beträgt! Geben Sie das Ergebnis auch in den üblichen Einheiten Ah und mAh an! (0,033 Ah; 33,3 mAh)
2. Berechnen Sie die nach einer Stunde abgeschiedene Masse an Silber-Ionen, wenn bei einer Zell-Spannung von 2 V ein Strom von 24 mA fließt! (0,0965 g = 96,5 mg)
3. Welche Zeit wird gebraucht, um aus einem sehr großen Volumen mit einer 2 M Blei(II)-sulfat-Lösung 100 g Blei abzuscheiden? Die Zell-Spannung betrug 2,5 V und die gemessene Stromstärke 0,3 A. (310489 s = 86,25 h)
4. Berechnen Sie die Ladung, die zum Abscheiden von 1 mol Silber aus einer Silbernitrat-Lösung gebraucht wird! (96500 As)
5. Ein klassischer NiMH-Akku (Nickel-Metallhydrid-Akkumulator) hat eine Betriebs-Spannung von 1,2 V. Auf dem Metall-Gehäuse steht weiterhin, dass es sich um ein Akku mit 2000 mAh handelt und er nicht im Hausmüll entsorgt werden darf. Wie lange kann theoretisch eine LED mit einem Strom-Verbrauch von 50 mA an diesem Akku betrieben werden? (40 h)
6. Berechnen Sie das Volumen und die Masse an gebildetem Knallgas bei der elektrolytischen Zerlegung von Wasser! Es wird bei Norm-Bedingungen sowie mit einer Stromstärke von 5 A über 15 min gearbeitet. (0,0466 g; 0,52 l)
7. Welche Zeit muss eingeplant werden, wenn man eine Tonne Natriumhydroxid herstellen möchte und dabei mit einer Stromstärke von 30 kA gearbeitet wird? (22,3 h)
8. Früher hat man die Stromstärke über die Abscheidung von Silber (pro Sekunde) aus einer Silber-Ionen-Lösung definiert. Erklären Sie, warum man das so machen konnte!
9. Eine Silbernitrat-Lösung wird mittels zwei Cupfer-Elektroden elektrolysiert. Ermitteln Sie das Stoffmengen- und Massen-Verhältnis bezüglich der Veränderungen an den beiden Elektroden! ($n[\text{Ag}]/n[\text{Cu}] = 2$; $m[\text{Ag}]/m[\text{Cu}] = 3,395$)
10. Berechnen Sie die notwendige elektrische Energie für das Abscheiden von 200 kg Cupfer pro Tag aus einer Cupfer(II)-Ionen-Lösung! Die Anlage besteht aus 25 Kammern und arbeitet mit einem Wirkungsgrad von 52 %, einer Spannung von 2 V und im Drei-Schicht-System! Die Temperatur liegt bei 25 °C, der Luftdruck bei 101,325 kPa und eine Luftfeuchtigkeit von 80 %. Die erste Schicht beginnt um 4:00 Uhr, wenn Strom noch etwas günstiger ist! (7,311 kW)
Wäre es nicht günstiger die erste Schicht um 0:00 Uhr zu starten, wo der Strom nochmals 10 % günstiger ist? Welche Kosten (%) könnte man da sparen? (0 %)

OHMSches Gesetz



In der Chemie wird normalerweise nur mit Gleichstrom gearbeitet. Aus diesem Grund beziehen sich die folgenden Aussagen eben nur auf Stromkreise mit Gleichstrom!

Aus der Physik ist uns bekannt, dass eine steigende Spannung mit einer steigenden Stromstärke verbunden ist. Spannung und Stromstärke verhalten sich proportional:

$$U \sim I$$

U ... elektrische Spannung [V]
I ... elektrische Stromstärke [A]

Der Hilfs-Proportionalitäts-Faktor k in der Gleichung $U = k \cdot I$ wird von uns als der Quotient aus Spannung und Stromstärke berechnet und als Widerstand **R** bezeichnet:

$$R = \frac{U}{I} \quad \text{OHMSches Gesetz}$$

R ... elektrischer Widerstand [Ω] = [V/A]

Betrachtet man die beeinflussenden Größen, dann leitet sich daraus das Widerstandsgesetz ab:

$$R = \frac{U \cdot l}{I \cdot A_0} = \rho \cdot \frac{l}{A_0}$$

l ... Länge des Leiter's [m]
 A_0 ... Querschnitt des Leiter's [mm^2]
 ρ ... spezifischer Widerstand (des Leiter's) [$\Omega \text{ mm}^2/\text{m}$]

Der Leitwert **G** ist der Kehrwert des Widerstand's:

$$G = \frac{1}{R} = \frac{I}{U}$$

G ... Leitwert [$1/\Omega = \text{S}$] {S ... SIEMENS}

Die Abhängigkeit von der Temperatur betrachten wir in der Chemie nicht näher, da i.A. bei konstanten (Standard-)Bedingungen gearbeitet wird.

Das verstehen wir ja auch intuitiv, das je weniger Widerstand vorhanden ist, umso größer das Leiten eines elektrischen Strom's zu beobachten ist.

In Schmelzen kann man ev. auch das elektrische Feld berechnen:

$$E = \frac{U}{l_E}$$

E ... elektrisches Feld [U/m]
 l_E ... Abstand zwischen Elektroden

Leitfähigkeit

Die Leitfähigkeit Λ oder σ ist der Kehrwert des spezifischen Widerstand's ρ :

$$\Lambda = \frac{1}{\rho}$$

Genauso, wie der spezifische Widerstand ist die Leitfähigkeit eine Stoff-spezifische Größe, die tabelliert werden kann:

$$\Lambda = \frac{G \cdot l}{A_0} = \frac{I \cdot l}{U \cdot A_0}$$

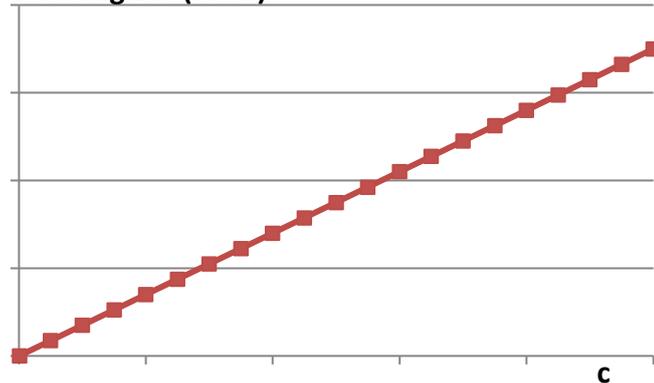
Die Chemiker interessiert nun, ob es auch eine Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Stoffmenge gibt.

je mehr Ladungs-Träger vorhanden sind, um so besser müsste die Leitfähigkeit sein

Geeignetes Maße für die Ladungsträger-Menge könnte in der Chemie die Stoffmenge n oder die Konzentration c sein.

$$\Lambda \sim n \quad \Lambda \sim c$$

Leitfähigkeit (ideal)



In einer Lösung wird die Gesamt-Leitfähigkeit durch alle freibeweglichen Ladungs-Träger bestimmt. Jeder Ladungs-Träger trägt seinen Teil zur Summe bei:

$$\Lambda_{\text{ges}} = \Lambda_{\text{Kationen}} + \Lambda_{\text{Anionen}}$$

Λ ... Leitfähigkeit [$\text{S} \cdot \text{cm}^2 / \text{mol}$]

bzw. mit σ als Symbol für die Leitfähigkeit:

$$\sigma_{\text{ges}} = \sigma_{\text{Kationen}} + \sigma_{\text{Anionen}}$$

t ... Überföhrungszahl (gibt den Anteil einer Ionen-Art an der Gesamt-Leitfähigkeit an)

auch von KOHLRAUSCH (Gesetz von der unabhängigen Ionen-Wanderung)

$$t = \frac{\Lambda^+}{\Lambda_{\infty}}$$

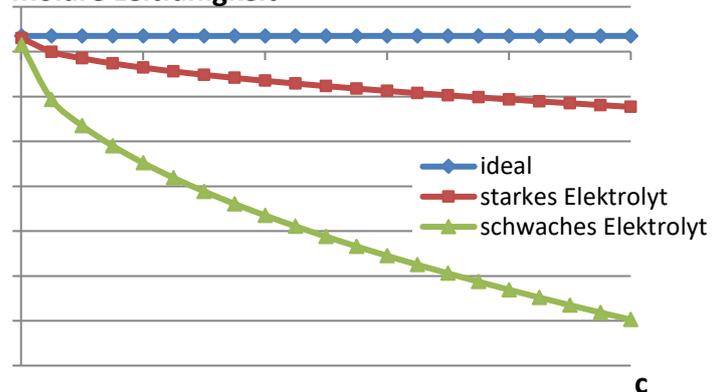
molare Leitfähigkeit Λ_m

$$\Lambda_m = \frac{\Lambda}{c}$$

besagt, welche spezifische Leitfähigkeit für einen Stoff bzw. eine Art Ladungsträger vorliegt

erwarten würde man eine Stoff-Konstante
in der Praxis ist der Wert aber weiterhin Abhängig von der Konzentration

molare Leitfähigkeit

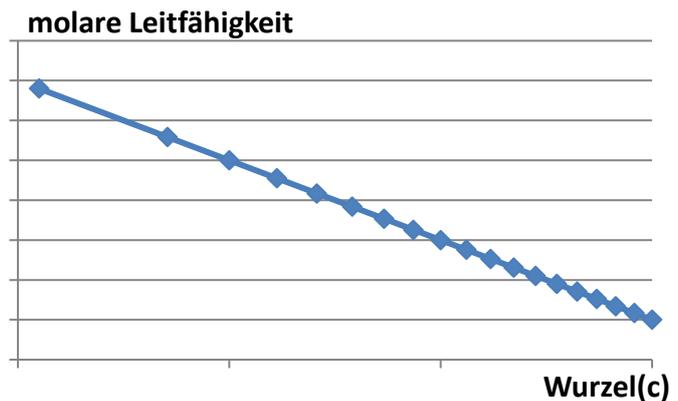


beobachtet wird mit immer größer werdender Konzentration eine sinkende molare Leitfähigkeit

mögliche Erklärung über die immer größer werdende gegenseitige Behinderung der Ladungsträger untereinander

Stellt man in einem Diagramm die (molare) Leitfähigkeit eines Elektrolyten in Abhängigkeit von der Wurzel der Konzentration ab, dann erhält man einen linearen Zusammenhang.

Der Schnittpunkt der Geraden mit der Abszisse (y-Achse) steht für die Leitfähigkeit bei einer kleinen Konzentrations-Wurzel. Dies wiederum steht für eine sehr kleine – praktisch unendliche – Konzentration.



KOHLRAUSCHsches Quadratwurzel-Gesetz und die Äquivalent-Leitfähigkeit

Der Abszissen-Wert wird auch Äquivalent-Leitfähigkeit oder auch Grenz-Leitfähigkeit genannt.

Man könnte sich diese Leitfähigkeit als eine solche vorstellen, die einem einzelnen dissoziierten Elektrolyten entspricht.

Die Äquivalent-Leitfähigkeit ist ein Maß dafür, wie gut 1 mol des Stoff den elektrischen Strom leitet.

Es gilt das OSTWALDsche Verdünnungs-Gesetz (→ [Protolyse-Grad und das OSTWALDsche Verdünnungs-Gesetz](#)), was besagt, dass bei unendlicher / sehr großer Verdünnung praktisch alle Teilchen gelöst / dissoziiert sind.

In dieser Konzentration können sich die Ionen praktisch ungehindert bewegen.

$$\Lambda = \Lambda_{\infty} - k \sqrt{c}$$

bzw. eben: $\sigma = \sigma_{\infty} - k \sqrt{c}$

- Λ ... Äquivalent-Leitfähigkeit [$S \cdot cm^2 / mol$]
- Λ_{∞} ... Äquivalent-Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung [$S \cdot cm^2 / mol$] (auch Λ_0)
- k ... Ladungszahl ??? []
- c ... Stoff- bzw. Ionen-Konzentration [mol/l]

$$\Lambda_{\infty} = \frac{\Lambda}{z \cdot c}$$

auch **2. KOHLRAUSCHes Gesetz**, gilt für starke Elektrolyte

$$\Lambda_{\infty} = \frac{\Lambda [H_2O]}{c \cdot n_e} = 10 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 / \text{mol}$$

$$\Lambda_{\infty} [H_2O] = 12,6 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 / \text{mol}$$

Wasserstoff- und Hydroxid-Ionen können sich scheinbar deutlich schneller in einer Lösung bewegen als vergleichbare Ionen

Die ziemlich hohe Beweglichkeit ist aber ein Trugbild. Die hohe Beweglichkeit ergibt sich nicht für das einzelne Ion, sondern für die scheinbare Bewegung im Wasser-Cluster. Ähnlich, wie die freien Elektronen in einem Metall, so können sich in wässrigen Lösungen die Protonen von Wasser-Molekül zu Wasser-Molekül bewegen. Sie springen zu den Nachbarn.

Schauen wir uns den Vorgang genauer an:

In der Ausgangs-Situation (0) gehen wir idealisiert von gleichmäßig angeordnet Wasser-Molekülen aus. Natur sind diese in der Realität in alle Richtungen beweglich. Für unsere Veranschaulichung würde es aber eher störend wirken.

Kommt nun ein Wasserstoff-Ion (Proton) dazu (1), dann wird dieses im elektrischen Feld in Richtung des partiell negativ geladenen Sauerstoff-Atom's im Wasser-Molekül gezogen. Das Proton wird vom Wasser-Molekül aufgenommen und so ein Hydronium-Ion gebildet (2).

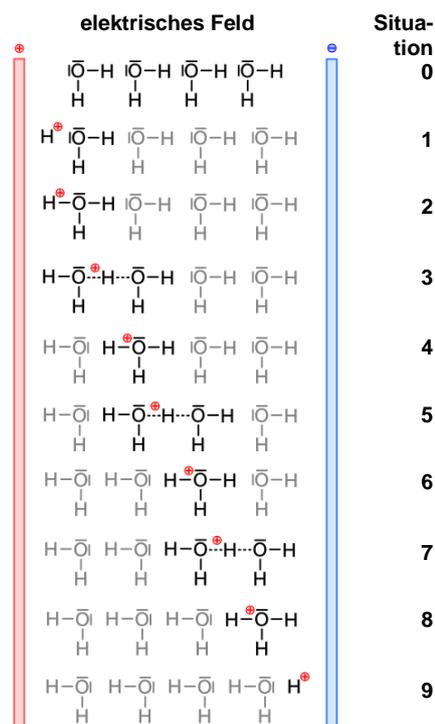
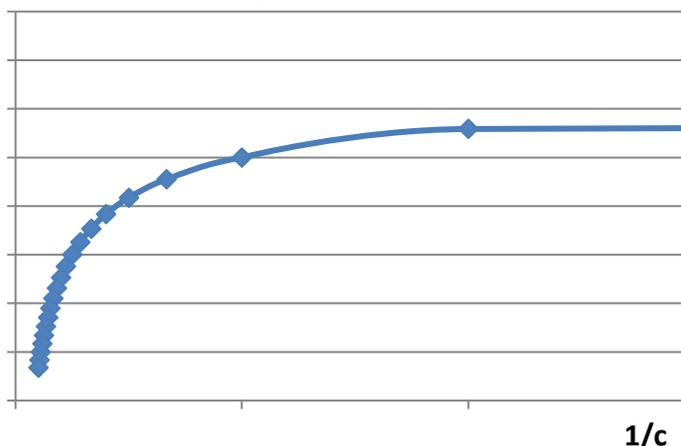
Das positiv geladene Hydronium-Ion baut dann eine Wasserstoff-Brücken-Bindung (WBB) zum nächsten Wasser-Molekül auf (3). Im elektrischen Feld ist die Bewegung in Richtung negativer Pol bevorzugt und das zweite Wasser-Molekül wird zum Hydronium-Ion (4).

Dieser Vorgang wiederholt sich nun für die "nachfolgenden" Wasser-Moleküle (5, 6, 7, 8).

Am Ende befindet sich ein Proton an der negativen Elektrode.

Die Ladungs-Bewegung – also der fließende Strom – kann schnell erfolgen, da das Proton quasi von Wasser-Molekül zu Wasser-Molekül springt.

Äquivalent-Leitfähigkeit



Ladungs-Transport eines Proton's in Wasser

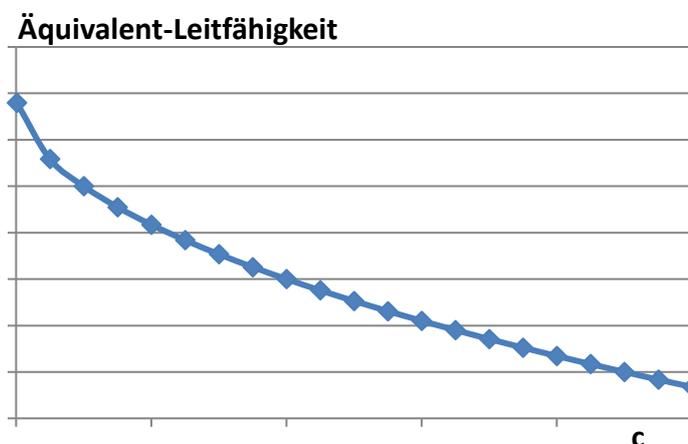
Aufgaben:

1. Analysieren Sie das Modell der elektrischen Leitung durch ein Proton in einer Lösung! Beantworten Sie begründet die folgenden Fragen!

- Um wieviele Wasser-Moleküle verschiebt sich die elektrische Ladung?
- Wieviele Wasser-Moleküle weiter ist das ursprüngliche Proton während des Durchlaufs von Situation 1 bis 9 gewandert?
- Welche Teilchen werden bei der im Modell dargestellten Protonen-Wanderung bewegt?

2. Entwickeln Sie ein Modell für die Wanderung eines Hydroxid-Ion's im gleichen elektrischen Feld!

für die Beweglichkeit der anderen Ionen ist neben der Ladung-Zahl auch die Größe der Hydrat-Hülle verantwortlich. Z.B. sind kleine starke Ladungen (durch kleine Ionen-Radien) häufig von mehrschichtigen Hydrat-Hüllen umgeben. Diese "riesigen" Gebilde sind deutlich schwerfälliger, als z.B. kleinere, einfach geladene Ionen.



Aufgaben:

1. *Geben Sie an, welche Größen des KOHLRAUSCHschen Quadratwurzel-Gesetzes genau den Variablen κ , γ , m und n einer allgemeinen linearen Funktion entsprechen!*
2. *Interpretieren Sie die obigen Diagramme!*
3. *Messgeräte zur Bestimmung der Leitfähigkeit arbeiten mit Wechsel-Strom. Wieso verwendet man keinen Gleichstrom? Erklären Sie!*

1. KOHLRAUSCHes Gesetz

molare Standard-Äquivalent-Leitfähigkeit Λ_m^0 ist die aus der stöchiometrischen Anteilen der molaren Äquivalent-Leitfähigkeit der beteiligten Ionen

$$\Lambda_{\infty} = \nu_+ \cdot \Lambda_{\infty}^+ + \nu_- \cdot \Lambda_{\infty}^-$$

diese setzt sich aus zwei Bestandteilen zusammen, den **Überföhrungs-Zahlen t_+ und t_-** für die verschiedenen Ladungsträger-Arten

einige Ionen – wie z.B. die Hydroxid- und Hydronium-Ionen – haben eine hohe Wanderungs-Geschwindigkeit in einer Elektrolyse-Zelle (/ einem entsprechenden elektrischen Feld).

Andere Ionen wandern auf Grund ihrer Eigengröße oder ihrer starken Hydratisierung eher langsam

damit haben sie unterschiedlichen Anteil an der Leitfähigkeit eines Elektrolyt's

die Überföhrungs-Zahl beschreibt den Anteil eines speziellen Ladungsträgers an der Grenz-leitfähigkeit bei einer Elektrolyse

$$t_+ = \nu_+ \cdot \frac{\Lambda_{\infty}^+}{\Lambda_{\infty}} \quad t_- = \nu_- \cdot \frac{\Lambda_{\infty}^-}{\Lambda_{\infty}}$$

$$1 = t_+ + t_-$$

hohe Wanderungs-Geschwindigkeiten sind durch eine hohe Überföhrungs-Zahl charakterisiert, entsprechend geringe Geschwindigkeiten durch eine kleine Überföhrungs-Zahl

Innerhalb der Hauptgruppen des PSE ergeben sich für die Ionen immer größer werdende Äquivalenz- bzw. Grenz-Leitfähigkeiten. Wenn man sich die Größe der nackten (ohne ev. Hydrat-Hüllen) Ionen (\rightarrow [allgemeine Chemie](#) (Teil 2: PSE)), dann ...

hydrodynamischer Radius ist die Größe des Ion's einschließlich seiner Hydrathülle

Ion	Λ_{∞} [cm/Ω*mol]	
Kationen		
H ⁺	349,8	349,8
Li ⁺	38,7	38,7
Na ⁺	50,1	50,1
K ⁺	73,5	73,5
Rb ⁺	77,0	77,8
Cs ⁺	77,7	77,3
Ag ⁺	61,9	61,9
Mg ²⁺	53,1	53,1
Ca ²⁺	59,5	59,5
Ba ²⁺	63,6	63,6
Cu ²⁺		53,6
La ³⁺		69,7
Ce ³⁺		69,8
Anionen		
OH ⁻	197,6	198,6
F ⁻	55,0	55,4
Cl ⁻	76,3	76,4
Br ⁻	78,3	78,1
I ⁻	76,8	76,8
ClO ₃ ⁻	65,3	64,6
ClO ₄ ⁻	67,3	67,4
NO ₃ ⁻	71,4	71,5
SO ₄ ⁻	80,0	80,0
CH ₃ COO ⁻	40,9	40,9
CO ₃ ²⁻		69,3

Q: /22, S. 41/, de.wikipedia.org

Aufgaben:

1. Interpretieren Sie die Äquivalent-Leitfähigkeiten der Ionen der metallischen Elemente der I. Hauptgruppe!
2. Erklären Sie, warum die Äquivalent-Leitfähigkeit der Hydroxid-Ionen deutlich höher ist, als die von vergleichbar großen Ionen, wie z.B. Fluorid oder Chlorid!

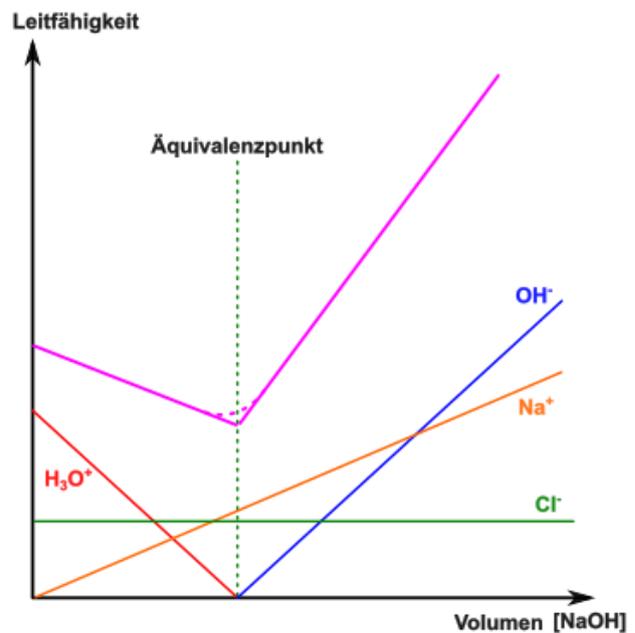
Leitfähigkeits-Titrationen

besser Titrationen, die über die Leitfähigkeit beobachtet werden

Amperometrie / Konduktometrie

Leitfähigkeits-Messungen, um die Konzentration bzw. die Stoffmenge von Ionen in einer Lösung quantitativ zu erfassen

klassische Säure-Base-Titration

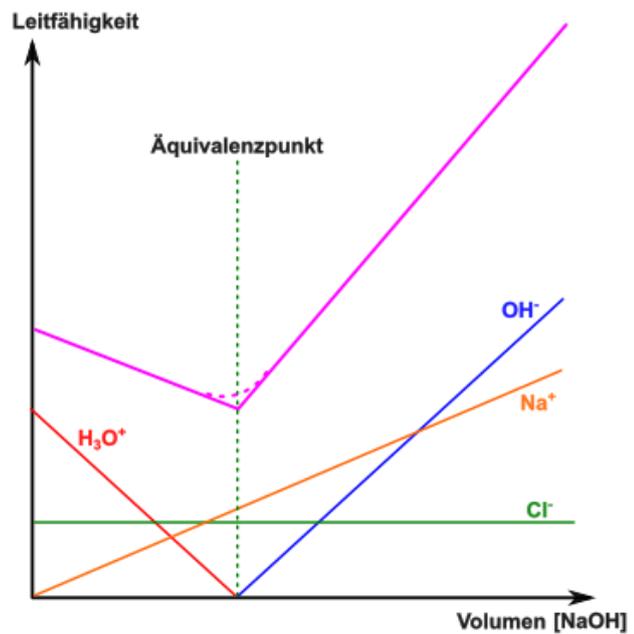


Veränderung der Leitfähigkeit (pink) während der Titration von Salzsäure mit Natriumhydroxid

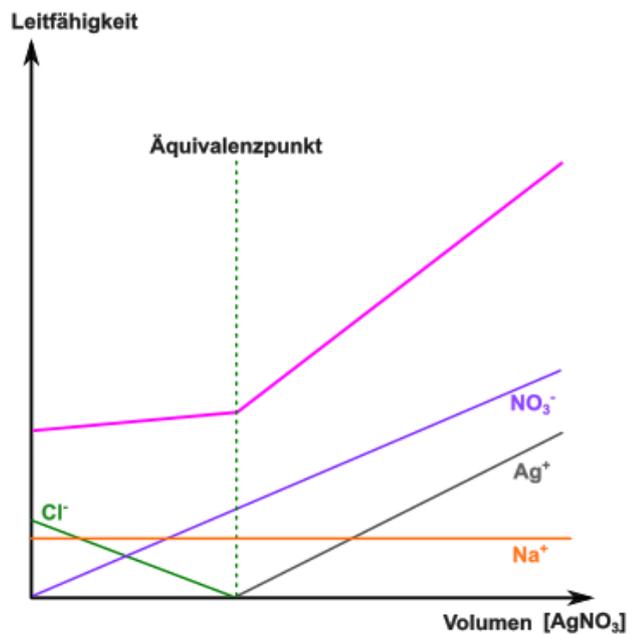
Aufgaben:

1. Erläutern Sie die den Verlauf der Leitfähigkeiten der einzelnen Ionen während der Titration!
2. Erläutern Sie die Gesamt-Leitfähigkeit während der Titration und, inwieweit hier das Gesetz von KOHLRAUSCH über die unabhängige Ionen-Wanderung zur Wirkung kommt!
3. Stellen Sie das passende Leitfähigkeits-Diagramm für die Titration von Natriumhydroxid mit Salzsäure auf! Gehen Sie von ähnlichen Konzentrations-Verhältnissen wie bei obiger umgekehrter Titration aus!

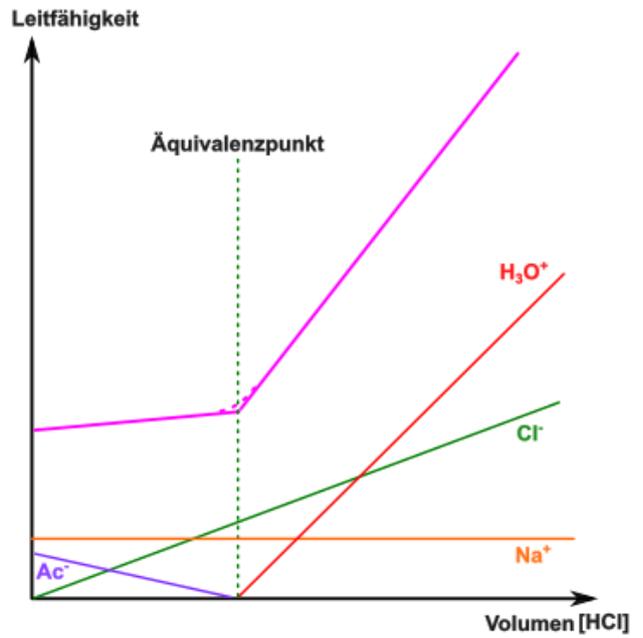
Titration von Natriumchlorid



Veränderung der Leitfähigkeit (pink) während der Titration einer Natriumchlorid-Lösung mit Natriumhydroxid



Veränderung der Leitfähigkeit (pink) während der Titration einer Natriumchlorid-Lösung mit Silbernitrat-Lösung



Veränderung der Leitfähigkeit (pink) während der Titration einer Natriumacetat-Lösung mit Salzsäure

Abhängigkeit des Elektroden-Potentials

Temperatur-Abhängigkeit des Potential's

Basis für die Berechnungen ist die NERNSTsche Gleichung (Kurz-Vorstellung → [NERNST-sche Gleichung](#); Ableitung → [Herleitung der NERNSTschen Gleichung](#))

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{c[OM]}{c[RM]} \quad \text{bzw.} \quad E = E^0 + \frac{0,059 \text{ V}}{z} \cdot \lg \frac{c[OM]}{c[RM]} ; \quad (T = 298 \text{ K} = 25 \text{ °C})$$

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln c[OM]$$

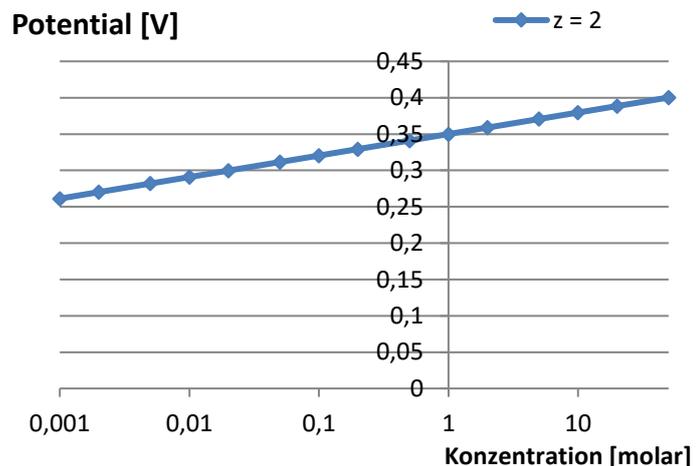
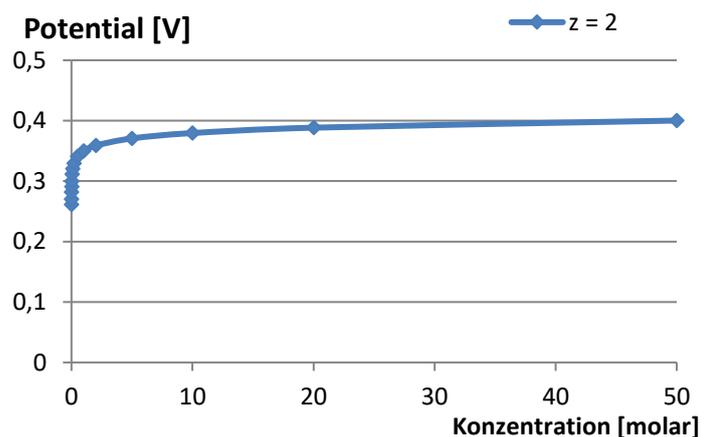
graphische Darstellung des Potential's einer Halbzelle von der Konzentration des Oxidations-Mittels möglich

in der NERNSTschen Gleichung steckt eine lineare Beziehung

$$E = \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln c[OM] + E^0$$

$$y = m \cdot x + n$$

Damit das klappt, muss die Konzentration allerdings logarithmiert sein.



Konzentrations-Element

besteht aus zwei Elektroden, bei denen sich die Elektrolyte hinsichtlich der Konzentration der reagierenden Ionen unterscheiden

Aufgaben:

- 1.
2. Berechnen Sie das Konzentrations-Verhältnis zwischen zwei gleich-artigen Halbzellen $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}/\text{}$, wenn die Zell-Spannung $0,0416 \text{ V}$ beträgt!
3. Kann man nun aussagen, wie groß die Konzentration der Cu^{2+} -Ionen in der verdünnten Lösung ist?
4. Wie würde das Konzentrations-Verhältnis bei Anordnungen mit Magnesium- bzw. Silber-Halbzellen und einer Zell-Spannung von ebenfalls jeweils $0,0416 \text{ V}$ aussehen? Gibt es mögliche Verallgemeinerungen? Erklären Sie das Phänomen!
5. Sagen Sie begründet voraus, wie das Konzentrations-Verhältnis für eine Al/Al^{3+} -Anordnung mit gleicher Zell-Spannung aussehen muss!

Ableitung einer vereinfachten Formel für die Berechnung des Konzentrations-Unterschieds in einer Anordnung aus unterschiedlich konzentrierten Halbzellen:

$$U = \Delta E = E_{\text{Kat}} - E_{\text{Anod}}$$

 geringere höhere
 Konzentration Konzentration
 prakt. RM prakt. OM

$$U = E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln c_1 - \left(E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln c_2 \right)$$
$$U = E^0 - E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln c_1 - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln c_2$$
$$U = \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln c_1 - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln c_2$$
$$U = \frac{R \cdot T}{z \cdot F} (\ln c_1 - \ln c_2)$$
$$U = \frac{0,059 \text{ V}}{z} (\lg c_1 - \lg c_2)$$
$$\frac{U \cdot z}{0,059 \text{ V}} = (\lg c_1 - \lg c_2)$$
$$10^{\frac{U \cdot z}{0,059 \text{ V}}} = \frac{c_1}{c_2}$$

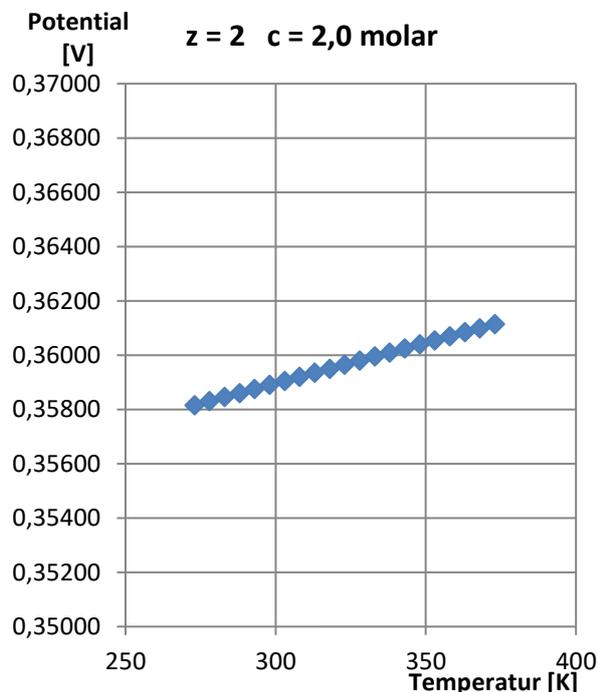
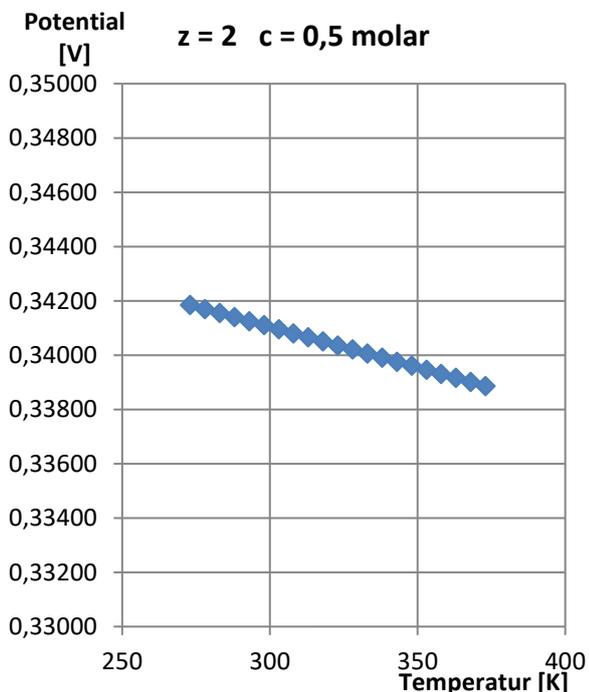
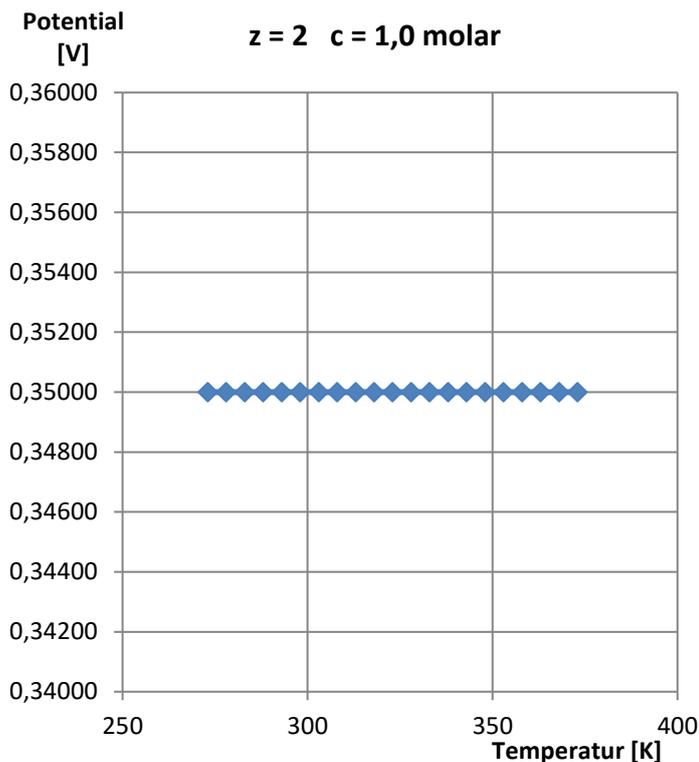
Temperatur-Abhängigkeit des Potential's

Aus früheren Lektionen kennen wir die RGT-Regel. Sie besagt, dass die Reaktions-Geschwindigkeit sich verdoppelt bis verdreifacht, wenn man die Temperatur um 10 K (=10 grad) erhöht.

Berechnet man nun das Elektroden-Potential einer Standard-Elektrode (hier Cu/Cu²⁺), dann scheint es keine Temperatur-Abhängigkeit zu geben.

Noch mysteriöser wird es, wenn man abweichende Konzentration der gelösten Ionen betrachtet. Siehe dazu die folgenden Diagramme. (Beachten Sie auch die unterschiedlichen Skalen-Werte für die Abszisse!)

Nun ergeben sich scheinbar sogar unterschiedliche Abhängigkeiten. Gilt die RGT-Regel nicht für die Elektrochemie? Was ist faul? Liegt hier vielleicht ein Denkfehler vor?



Aufgaben:

- 1. Vereinen Sie die drei obigen Diagramme in einer groben Skizze!***
- 2. Welcher Temperatur-Bereich wurde hier eigentlich gewählt? Warum eigentlich?***
- 3. Finden Sie das zugrundeliegende Phänomen! Interpretieren Sie dann die drei Diagramme!***
- 4. Berechnen Sie das Potential einer Zn-Zelle mit einer Zink-Ionen-Konzentration von 2,5 mol/l bei einer Temperatur von 4 °C bzw. 45 °C!***

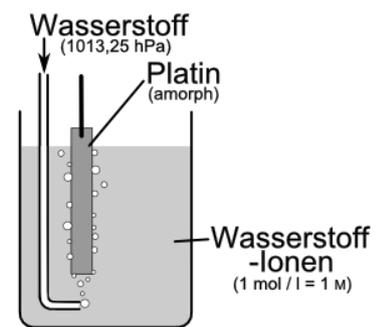
Temperatur-Element

besteht aus zwei Elektroden, die mit gleichen Elektrolyten sowie gleichen Konzentrationen bei unterschiedlicher Temperatur arbeiten

Standard-Elektroden-Potentiale

Standard-Metall-Elektrode

Da das Potential der Elektrode nicht messbar ist, wird sie gegen eine Vergleichs-Elektrode in einen Spannungs-Meßkreis geschaltet. Nun fließt ein elektrischer Strom und die Spannung zwischen den Elektroden ist mit einem VOLT-Meter meßbar. Nachteilig wirkt sich aber der weitere chemische Ablauf in der zu messenden Elektrode aus. Da ständig Stoff umgesetzt wird, verändert sich auch die Konzentration der Stoffe in der Halbzelle. Nach und nach wird das (absolute) Potential dadurch geringer. Für längerfristige Messungen setzt man dann auf Meßgeräte (mit einem hohen Innen-Widerstand), die nur einen geringen Strom brauchen.



Standard-Wasserstoff-Elektrode

böse Fragen zwischendurch:

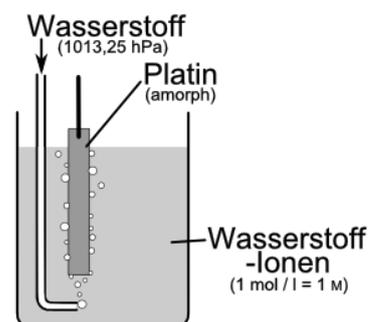
Welchen pH-Wert muss die Elektrolyt-Lösung einer Standard-Wasserstoff-Elektrode haben?

Warum ändert sich eigentlich das Potential z.B. einer Kalomel-Elektrode als Vergleichs-Elektrode nicht während der Messung der Zell-Spannung?

Standard-Redox-Elektrode

Standard- und Vergleichs-Elektroden

Standard-Wasserstoff-Elektrode



Standard-Wasserstoff-Elektrode

der technische Aufwand zum Konstanthalten aller Parameter ist bei Gas-Elektroden doch immer sehr hoch

neben der Konzentration der gelösten Wasserstoff-Ionen (praktisch pH-Wert) muss auch für einen kontinuierlichen Gas-Strom gesorgt werden

auf der Suche nach Elektroden, die praktisch nicht von der Konzentration abhängig sind stieß man z.B. auf die Kalomel-Elektrode

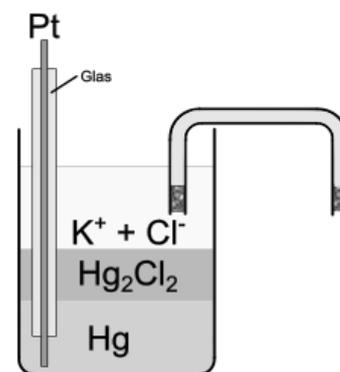
Kalomel-Elektrode

Kalomel ist ein älterer Trivial-Name für das Quecksilberchlorid Hg_2Cl_2 . In der Elektrode wird der Übergang von Quecksilber und Quecksilber-Ionen genutzt.

Zell-Formel:



Unter Einbeziehung konkreter Aggregatzustände und Konzentrationen ergibt sich:



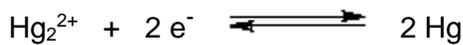
Kalomel-Elektrode als Halb-Zelle mit Strombrücke

Da Kalomel (Quecksilberchlorid, Diquecksilberdichlorid) ein schwer-lösliches Salz ist, lässt es sich in der Elektrode gut im Überschuss zusetzen. Da die Quecksilber-Elektrode nun praktisch nicht mehr von der Konzentration der gelösten Quecksilber-Ionen abhängig ist (s.a. →), ergibt sich ein stabiles Potential der Elektrode. Sobald Ionen Quecksilber-Ionen im Überschuss sind, fallen sie als Kalomel aus. Werden Quecksilber-Ionen verbraucht können sie über das überschüssige Kalomel (Niederschlag) nachgebildet werden.

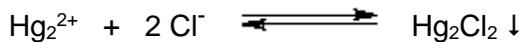
Reduktion:

Formeln für die Kalomel-Elektrode:

Löslichkeits-Produkt:



Die Quecksilber(I)-Ionen reagieren mit den Chlorid-Ionen aus der umgebenden Kaliumchlorid-Lösung sofort zu schwerlöslichem Quecksilber(I)-chlorid (Kalomel)



Durch die Kombination von Metall mit den zugehörigen Ionen in einem schwerlöslichen Salzes ist die Kalomel-Elektrode nicht mehr Konzentrations-abhängig, sondern nur noch von der Temperatur. Diese ist im Labor gut händelbar und wird für die meisten chemischen Messungen mit 25 °C – also 298 K – angesetzt.

$$K_L = c[\text{Hg}_2^{2+}] \cdot c[\text{Cl}^-]^2$$

angepasste NERNST-Gleichung(en):

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \ln c[\text{Hg}_2^{2+}]$$

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \ln \frac{K_L}{c[\text{Cl}^-]^2}$$

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} ((\ln K_L) - 2 \cdot \ln c[\text{Cl}^-])$$

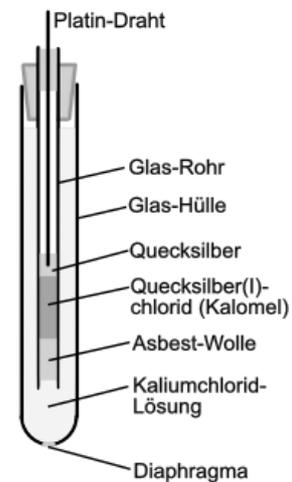
$$E = E^0 - \frac{R \cdot T}{F} \ln c[\text{Cl}^-]$$

und bei 298 K:

$$E = E^0 - 0,059 \text{ V} \cdot \lg c[\text{Cl}^-]$$

Aufgaben:

1. Berechnen Sie das Potential einer Kalomel-Elektrode aus den gegebenen Daten!
2. Beschreiben Sie u.a. anhand der nebenstehenden Abbildung den Weg der Elektronen vom Bildungs-Ort wieder dorthin zurück! Ev. fehlende Teile des Stromkreises usw. ergänzen Sie beschreibend!
3. Überlegen Sie sich, wie eine äquivalente Silberchlorid-Elektrode praktisch aussehen könnte! Erstellen Sie eine Bau-Skizze!



mögliche Bau-Form der Kalomel-Elektrode als Eintauch-Elektrode

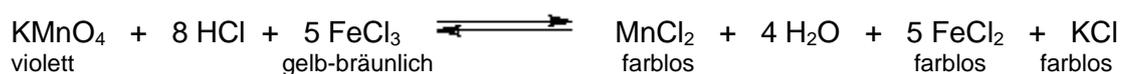
6.2.y.2. elektro-chemische Spannungs-Reihe

Definition(en): elektrochemisches Gleichgewicht

Elektrochemische Gleichgewichte sind dynamische Gleichgewichte an heterogenen Phasen mit Übergängen von Ladungsträgern.

Redox-Paare

Die folgende Redox-Reaktion lässt sich gut in einem Reaktions-Gefäß durchführen:



Reduktion:



Oxidation:



Redox-Reaktion:



Kann man nun die beiden Redox-Reaktionen auch in Halbzellen getrennt ablaufen lassen und daraus elektrische Energie gewinnen?

Ja, das geht

Definition(en): Standard-Potential (Normal-Potential)

Das Standard-Potential ist die Spannung einer Elektrode gegen die Standard-Wasserstoff-Elektrode, wobei Standard-Bedingungen (298 K, 1013,25 hPa) vorliegen und die Konzentrationen aller beteiligten Stoff bei 1 mol/l liegen.

6.2.y.3. Lokal-Elemente



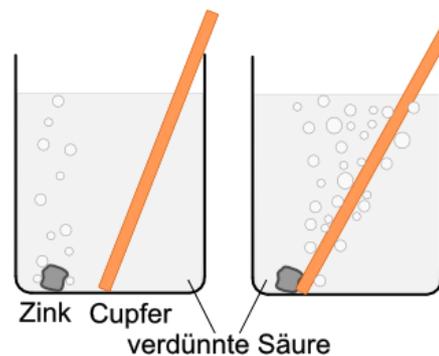
Immer dann, wenn zwei z.B. zwei Metalle Kontakt haben und ein Elektrolyt beide umgibt, handelt es sich um ein sogenanntes Lokal-Element.

Haben Zink und Kupfer in einem Gefäß mit verdünnter Säure keinen Kontakt, dann zersetzt die Säure langsam das Zink-Stück:



Das Kupfer ist zu edel und bleibt unverändert.

Haben die beiden Metalle allerdings Kontakt, verlagert sich die Gas-Bildung zum Kupfer: Allerdings löst es sich nicht auf. Das geschieht weiterhin beim Zink:



Bildung eines Lokalelementes

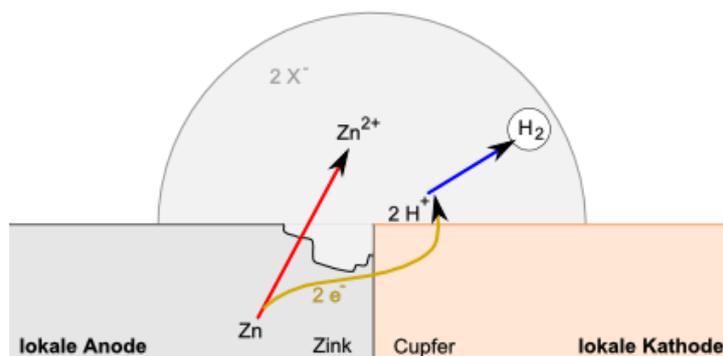


Am Zink findet eine Oxidation statt. Die notwendige Reduktion läuft nun am Kupfer ab:



Da die Reaktion weiterhin mit dem Wasserstoff-Ionen abläuft, liegt an dem unedleren Charakter im Vergleich zum Kupfer.

Die Vorgänge laufen auch ab, wenn sich zwei unterschiedliche Metalle irgendwo berühren und z.B. Feuchtigkeit vorhanden ist. Die Folge ist Korrosion des einen (unedleren) Metalls (\rightarrow). Der Effekt wird aber auch im positiven Sinn ausgenutzt.



Redox-Reaktionen an einem Lokalelement
(Oxidation, Reduktion)

Z.B. kann man teure (edlere) Metalle durch Anbringen von Opfer-Elektroden aus unedleren Metallen vor der Korrosion schützen (\rightarrow).

Aufgaben:

1. Ein Stahl-Blech wird mit Messing-Schrauben auf einem Holz-Trägerahmen geschraubt! Nach einiger Zeit lassen sich die Schrauben kaum noch lösen und sehen sehr matt aus. Erklären Sie einem Laien, was hier passiert ist!
2. Wenn man Messing-Schrauben längere Zeit an der frischen Luft liegen lässt, dann werden sie auch matt. Was passiert hier? Erklären Sie das auch mithilfe chemischer Gleichungen!

6.2.y.4. Batterien



Zink-Braunstein / Zink-Manganoxid

Zink-Kohle / LECLANCHÉ-Element

1866 von Geoges LECLANCHÉ (1839 – 1882) entwickelt und zum Patent angemeldet

sehr einfach und billig

hat allerdings Auslauf-Problem bei Tief-Entladung oder Überlagerung in "vergessenen" Geräten



Zink-Kohle-Batterie (Schnitt)
Q: de.wikipedia.org (Jerry Crimson Mann + Andel Früh)

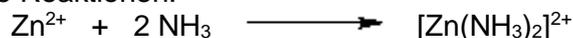
Anode:



Kathode:



weitere Reaktionen:

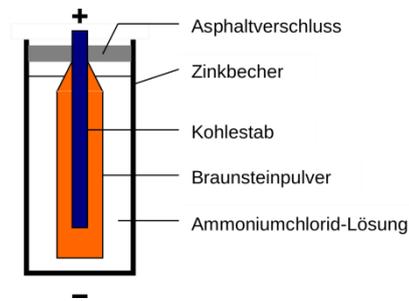


Gesamt-Reaktion:



Zink-Manganat / Zink-Alkali

Alkali-Mangan-Batterie / Alkaline / Zink-Braunstein-Batterie



Q: de.wikipedia.org (H. Hoffmeister)

Anode:



Kathode:



weitere Reaktionen:



Gesamt-Reaktion:



Kennlinie

Last 100 mW
Temperatur leicht über 0 °C

Last 300 mW

für unterschiedliche Kapazitäten gibt es unterschiedliche Bau-Formen:

Mono-Zelle
Baby-Zelle
Mini-Zelle

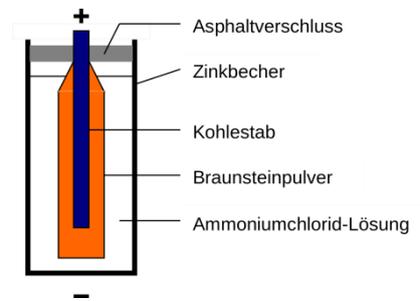
werden für traditionelle Batterie-Bauformen in Reihe kombiniert

Flach-Batterie (3LR12) → 3x 1,5 V = **4,5 V**
9V-Block / Block-Batterie (6LR61) → 6x 1,5 V = **9 V**
seltener: Flat-Pack (4LR61) → 4x 1,5 V = **6 V**

Aufgaben:

1. Kann man mit Hilfe von Standard-Elektroden eine Batterie (/ ein GALVANisches Element) bauen, dass eine Spannung von 1,3 V liefert? Begrün-

den Sie Ihre Meinung!
2. Erläutern Sie anhand der nebenstehenden Skizze Baus und Funktionsweise des LECLANCHE-Element's!



Q: de.wikipedia.org (H. Hoffmeister)

Zink-???

Zink-Silber(I)-oxid / Silberoxid-Zink

umgangssprachlich als Knopf-Zellen bezeichnet

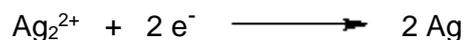
Q: de.wikipedia.org ()

Anode:



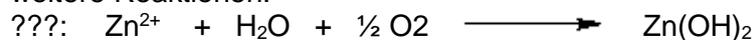
Oxidation

Kathode:



Reduktion

weitere Reaktionen:



Gesamt-Reaktion:



Verwendung:

Taschenrechner

Armband-Uhren

lassen sich auch in sehr kleiner Form produzieren

lange Lager-fähig

liefern bei geringer Belastung sehr lange Strom bei konstanter Spannung

Nachteil ist der Verlust an Edelmetall Silber; teuer

Lithium-Mangandioxid / Lithium-Braunstein

umgangssprachlich als Lithium-Batterien bezeichnet

meist genutzte Lithium-Batterie

Lithium-Ionen durchwandern das Diaphragma / den Separator

Q: de.wikipedia.org ()

Anode:



Oxidation

Kathode:

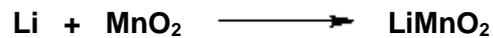


Reduktion

weitere Reaktionen:

???:

Gesamt-Reaktion:



Verwendung:

großformatige Anzeigen (Uhren)

liefert auch höhere Ströme (bis 5 A)

6.2.y.5. Brennstoff-Zellen



Bei Brennstoff-Zellen handelt es sich um eine spezielle Art der galvanische Elemente. Mindestens bei einer der Elektroden wird ein "Brennstoff" kontinuierlich zugeführt. Dadurch können Brennstoff-Zellen – zumindestens theoretisch – ständig elektrische Energie bereitstellen. Somit kann man eine Brennstoff-Zelle – im Vergleich zu einer Batterie oder einem Akku – als Energie-Wandler und nicht als Energie-Speicher sehen.

Das Muster-Beispiel ist die Wasserstoff-Sauerstoff-Brennstoffzelle. Bei ihr werden Sauerstoff und Wasserstoff kontinuierlich zugeführt und auf elektro-chemischen zur Reaktion gebracht.

Wasserstoff-Sauerstoff-Brennstoffzelle



Zellspannung (Standard-Bedingungen)

$$U_Z = | E^0_{\text{Kat}} - E^0_{\text{Ano}} | = | 0,82 \text{ V} - (-0,41 \text{ V}) | = 1,23 \text{ V}$$

Aufgaben:

1. Vergleichen Sie in einer geeigneten Tabelle eine galvanische Zelle, einen Akku und eine Brennstoffzelle nach selbstgewählten Kriterien!

2.

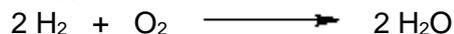
(Wasserstoff-Sauerstoff-)Festoxid-Brennstoffzelle



Zellspannung (Standard-Bedingungen)

$$U_Z = | E^0_{\text{Kat}} - E^0_{\text{Ano}} | = | ?? \text{ V} - (-?? \text{ V}) | = 0,7 \text{ V}$$

Gesamt-Reaktion:



erzeugt viel Abwärme → Nutzung nur in Form von kombinierter Strom- und Wärme-Erzeugung (Blockheiz-Kraftwerke) z.B. in Einfamilien-Häusern

Leistungs-Dichte 1 W/cm²

Vorbereitungen:

Reinigen von Edelstahl-Blechen / -Folien (I)

- mit 3 %ig Natriumhydroxid-Lösung abspülen (33 g NaOH_{fest} mit Wasser auf 1 l auffüllen) (ersatzweise: Aceton (z.B. Nagellack-Entferner))
- mit Pinzette od. Handschuhen hantieren (nicht mehr berühren!)

Passivieren von Edelstahl-Blechen / -Folien

- 30 min in 60 °C warme 20 %ige Zitronensäure-Lösung einlegen (50 g Zitronensäure mit Wasser auf 250 ml auffüllen)

Reinigen von Edelstahl-Blechen / -Folien (II)

- mit Aceton (z.B. Nagellack-Entferner) reinigen und entfetten
- mit Pinzette od. Handschuhen hantieren (nicht mehr berühren!)
- mit Graphit-Spray besprühen

Vorbereitung von Aluminium-Folie

- mit einem Ultraschall-Reiniger aufräuen und dann durch Aufdrücken mit groben Sandpapier leicht perforieren

Materialien / Geräte:

mögliche Elektroden: Rasier-Scher-Folien (auch gebraucht geeignet); Kohle-Faser-Vlies (Carbonvlies, 20 g / m²; aus dem Modellbau-Handel); selbst hergestellte Elektroden (s.a. Vorbereitung)

mögliche Elektrolyte: Salzwasser (1 Teil Salz + 5 Teile Wasser); Kalilauge (6 g Kaliumhydroxid_{fest} mit Wasser auf 1 l auffüllen (ergibt rund 0,1M Lsg.)); Holzasche-Schlamm (abgebrannte Holzscheite fein zerkleinern und mit Wasser anrühren)

Becherglas (alternativ: Plastik-Becher); Wäsche-Klammern; Anschluß-Drähte mit Krokodil-Klemmen; Strom-Quelle (z.B. 9V-Batterie); Multimeter od. Motor od. LED

Durchführung / Ablauf:

- Elektroden am Becherrand befestigen (ev. aufrollen) und mit elektrischen Anschlüssen versehen
- mittels Strom-Quelle Gas-Entwicklung abwarten
- Spannungs-Quelle abklemmen und dafür Multimeter / Motor / LED (ev. auch mal Umpolen) anschließen
- wenn keine Nenn-Spannung mehr nachweisbar ist, dann wieder Strom-Quelle anschließen und Versuch beliebig oft wiederholen

kompakte Bauform des Elektroden-Packs:

- Schwamm-Tuch (Haushalts-Tuch) isolierend zwischen die Elektroden positionieren (Schwamm-Tuch) sollte nur wenige Millimeter überstehen
- die Seiten (und ev. auch die Unterseite) mit Panzer-Tape fixieren
- Bau-Anordnung vor dem Benutzen auf Kurzschluss prüfen
- eine erweiterte Möglichkeit ist die Anbringung von Schwamm-Tuch außen als Gas-Speicher
- Anordnung lässt sich bei Verfügbarkeit auch mit mehreren Elektroden (immer abwechselnd) im Sandwich-System zusammenstellen (das erhöht die Leistung deutlich!)
- als Elektrolyt-Behälter kann auch ein ZIP-Beutel benutzt werden (spart Elektrolyt); Beutel in einem Becher / Topf etc. umkippsicher aufstellen

weitere Versuche:

- mit verschiedenen Elektrolyten experimentieren

6.2.y.6. Korrosion / Rosten



Problem-Fragen für Selbstorganisiertes Lernen

Sind Rosten und Korrosion das Gleiche?

Warum rosten einige Metalle und andere nicht?

Gibt es auch eine Reihe (vergleichbar mit der elektrochemischen Redox-Reihe), die die Rost-Fähigkeit von Metallen beschreibt?

Kann Rosten auch was Positives sein?

Wie schützt man Aluminium vor der Korrosion?

Wie werden große Schiffe, die ja Jahrzehnte im Meerwasser "überleben" sollen, vor der aggressiven Korrosion durch Meerwasser? Reicht da Farbe?

Wie kann man Rosten verhindern? Geht da mehr als nur Farbe?

Ist die Bildung von Grünspan auf Cupfer-Dächern ein Korrosions-Prozess?

Glas soll sich nicht in einem thermodynamischen Gleichgewicht befinden. Geht so etwas bei einem so stabilen Stoff überhaupt?

In Indien soll es eine eiserne Säule geben, die trotz tropischen Umwelt-Bedingungen nicht rostet. Was ist ihr Geheimnis?

Verändern sich bei Stoffen – gemeint sind meist Werkstoffe – durch die einwirkenden Umwelt-Bedingungen die Eigenschaften, dann spricht (aus technischer Sicht) von Korrosion. I.A. bezieht man sich vorrangig auf die Nutz-Eigenschaften eines Werkstoffes. So könnte die Festigkeit nachlassen oder die Oberfläche wird undurchsichtig.

Definition(en): Korrosion

Korrosion ist die (messbare) Veränderung eines Werkstoffes durch Umweltfaktoren in seiner (Nutz-)Umgebung.

Korrosion ist die Reaktion eines Werkstoffes in seiner Umgebung, die zu messbaren Veränderungen seiner (Nutz-)Eigenschaften führt.

sachlich also nicht an Metalle gebunden, aber zumeist in dem Zusammenhang verstanden
Rosten ist die bekannteste Form
abgeleitet aus dem lat. *corrodere* für zersetzen, zerfleischen, zernagen

je nach den Haupt-Ursachen für die Material-Veränderungen unterscheidet man verschiedene

Korrosions-Arten

- **physikalische Korrosion** mechanische Beanspruchung an Biegestellen
- **chemische Korrosion**
- **biologische Korrosion (Biokorrosion)**

ein Beispiel für eine physikalische Korrosion ist die Stoß-Belastung von gußeisernen Stücken. Die Struktur bekommt bei jeder Stoß-Belastung kleine Haar-Risse. Diese können sich an Stellen mit "schlechten" Material-Eigenschaften (zu starke Kristallisation von Clustern) konzentrieren und dann zum Abbruch von Stücken führen.

fast alle Metall – wie auch die Masse der anderen Materialien - neigen bei sehr tiefen Temperaturen zur Sprödigkeit. Die Festigkeits- und Belastungs-Eigenschaften verschlechtern sich extrem.

chemische Korrosion durch natürliche Umweltfaktoren oder spezielle Chemikalien

Glas-Korrosion → Glas-Pest

einzelne Bestandteile der Schmelze (Glas gilt als gefrorene / unterkühlte Flüssigkeit; Flüssigkeit mit einer extrem hohen Viskosität) werden durch Wasser, Sauerstoff, Huminsäuren, anorganische Säuren, ... verändert und / oder herausgelöst

Cluster-Struktur wird teilweise zerstört oder an den Grenzflächen verändert

Beim Erstarren der Glas-Schmelze bilden sich zwar Kristallisations-Keime, aber für die vollständige Auskristallisation bleibt beim Abkühlen nicht genug Zeit.

originale Eigenschaften, wie Farbe, Durchsichtigkeit, Beständigkeit gehen verloren

durch Einlagerung von Wasser, Säuren und / oder Basen entsteht eine Gel-artige Schicht mit dieser – meist relativ wasserhaltigen – Schicht reagieren dann weitere Glas-Komponenten

Verwitterung von Gesteinen ist neben der physikalischen Zersetzung auch durch chemische Vorgänge begleitet

z.B. schon leicht saure Gewässer können Carbonate auflösen / zersetzen

chemische Korrosion durch Einwirken von Chemikalien

bei Plasten z.B. organische Lösungs-Mittel

bei Metallen z.B. Basen und Säuren

Definition(en): chemische Korrosion

Chemische Korrosion ist die (messbare) Veränderung eines Werkstoffes durch chemische Stoffe in seiner (Nutz-)Umgebung.

Chemische Korrosion ist die Reaktion eines Werkstoffes mit anderen chemischen Stoffen, die zu messbaren Veränderungen seiner (Nutz-)Eigenschaften führt.

das typische Rosten und vergleichbare Metall-Korrosionen sind elektrochemische Reaktionen

Es wandern Elektronen von einem Metall zum anderen oder vom Metall zu einem anderen Stoff – direkt oder indirekt z.B. zum Sauerstoff. Damit handelt es sich hier auch um Redox-Reaktionen.

Diese chemischen Korrosionen interessieren uns hier vornehmlich. Dazu gleich mehr.

Plaste korrodiert z.B. durch Licht (besonders UV-Anteil)
praktisch als physikalische Korrosion

seltener wird von Korrosion auch bei der Alterung von biologischen Geweben gesprochen
zur besseren Abgrenzung sollte hier eher von Gewebe-Korrosion gesprochen werden
Bio-Korrosion wiederum bezeichnet die Korrosion, die durch Organismen hervorgerufen wird
z.B. durch gebildete Stoffwechsel-Produkte

Korrosions-Rate gibt das Fortschreiten der Material-Veränderung in einer bestimmten Zeit wieder

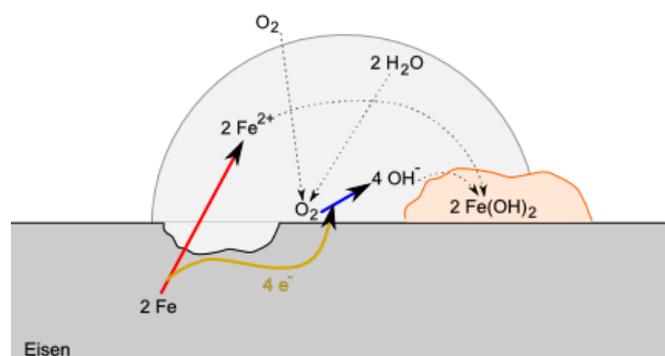
z.B. mm pro Jahr

Aufgaben:

1. Erläutern Sie das Wesen der chemischen Korrosion!

6.2.y.6.1. Rosten

gefördert noch zusätzlich in Salzhaltiger Luft oder bei Kontakt mit Salzhaltigen Lösungen (z.B. bei Auto's durch auf die Straßen ausgebrachte Auftausalze). gelöste Salze erhöhen zusätzlich die Leitfähigkeit im Elektrolyt des Lokal-Elementes



Sauerstoff-Korrosion von Eisen – Rosten
(Auflösungs- und Absetzungs-Ort
hier wegen der Übersichtlichkeit getrennt)

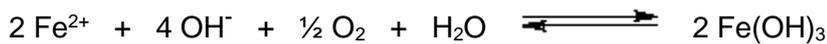
Definition(en): Rosten (i.e.S.)

Rosten ist die Korrosion / die Oxidation von Eisen unter natürlichen Umwelt-Bedingungen.

Definition(en): elektrochemische Korrosion

Elektrochemische Korrosion ist die Korrosion durch (lokale) GALVANISCHE Elemente.

Sauerstoff-Korrosion



Säure-Korrosion



entsprechend der drei Arten von GALVANISCHEN Elementen auch unterschiedliche Korrosions-Prozesse denkbar

- Zwei-Komponenten-Element (z.B. DANIPELL-Element)
- Konzentrations-Element
- Temperatur-Element

in der Praxis dominieren die Zwei-Komponenten-Elemente mit zwei verschiedenen Elektroden
angelehnt an die Funktionsweise des DANIPELL-Elementes

Faktoren, die die Korrosion beeinflussen

notwendige / obligate Faktoren

- korrosions-fähiges Material
- Feuchtigkeit
- Sauerstoff

optionale / zusätzliche Faktoren

- Temperatur
- pH-Wert
- Oberfläche des Korrosions-fähigen Material's
- ...

Aufgaben:

- 1. Erläutern Sie das Zusammenwirken der notwendigen / obligaten Faktoren für die Korrosion von Eisen! Gehen Sie kurz darauf ein, was z.B. passiert, wenn ein Faktor nicht vorhanden ist!*
- 2. Planen Sie Zuhause-Experimente, mit denen Sie die obligaten Faktoren der Korrosion eines Eisen-Nagel's überprüfen! Erstellen Sie für alle Faktoren ein einzelnes Protokoll, indem Sie nur den einzelnen Faktor und seinen Ausschluss betrachten! Erstellen Sie auch eine Deckblatt-artige Vorbetrachtung zu den Faktoren als Einheit! (Aufgabenstellung: Überprüfen Sie die notwendige Voraussetzung von Faktoren für die Korrosion von Eisen (Rosten!)
Dokumentieren Sie Ihre Versuche über eine Woche auch durch tägliche Foto's!*
- 3. An einem Metall eines Zwei-Komponenten-Element's kommt es zur Gas-Bildung. Was passiert hier? An welchem Metall bildet sich das Gas? Welches Gas wird gebildet?*

Versuch: Korrosion und Korrosionsschutz bei Eisen

Durchführung:

- 3 Eisen-Nägel blank schmirgeln
- ein Nagel an der Spitze mit etwas Kupfer-Draht umwickeln
- ein Nagel mit der Spitze in eine Zink-Granalie einhämmern
- ein Nagel bleibt so
- alle Nägel in eine PETRI-Schale legen (möglichst weit voneinander und vom Rand entfernt)
- in einem Becherglas 100 ml Wasser mit 100 mg Natriumchlorid und ½ Teelöffel Agar-agar unter vorsichtigem Rühren zum Sieden bringen
- auf ungefähr 40 °C abkühlen lassen und dann 1 Tropfen einer 5 %igen Kaliumhexacyanoferrat-Lösung und 5 Tropfen Phenolphthalein dazugeben
- durch Tropfen-weise Zugabe von Natronlauge (0,1 M) zuerst basisch machen (bis Indikator pink wird) und dann mit Salzsäure (0,1 M) wieder gerade so entfärben
- wenn die Lösung anfängt zu stocken, dann vorsichtig in die PETRI-Schale gießen

→ **Beobachtung über mehrere Tage hinweg**

Hinweis:

- Agar-agar-Lösung reicht für mehrere PETRI-Schalen

Entsorgung:

- Agar-agar-Platte in den Hausmüll (ev. Metall-Stücke herausholen und zu den Wertstoffen (Schrott))
-



6.2.y.6.2. besondere Formen der Korrosion



Auf Aluminium bildet sich eine dünne, feste, stumpf wirkende und zusammenhängende Oxid-Schicht. Diese verhindert den weiteren Zutritt von Sauerstoff. Es handelt sich praktisch um eine natürliche Schutz-Schicht. Durch technische (elektrochemische) Verfahren kann die Bildung der Schicht beschleunigt werden und die Schicht-Stärke noch etwas vergrößert werden. Außerdem lassen sich bestimmte Farbstoff mit in die Oxid-Schicht integrieren. Dieses Korrosions-Schutz-Verfahren wird ELOXAL-Verfahren (elektrisch oxidiertes Aluminium) genannt.

ähnliche Oxid-Schichten bei Zink, Nickel und Chrom bekannt
Passivierung

Auf Kupfer setzt sich – vor allem in der freien Natur – eine grüne Schicht (Patina) ab. Eigentlich ist Kupfer schon ein sehr edles Metall, so dass kaum Korrosion auftritt. Die Patina schützt noch zusätzlich. Sie besteht im Wesentlichen aus $\text{CuSO}_4 \cdot \text{Cu(OH)}_2$. Die Patina-Salze sind vorrangig basisch. Patina ist giftig. Patiniertes Kupfer-Geschirr darf nicht für die Zubereitung von Lebensmitteln benutzt werden. Auch bei der Verwendung von sauberen Kupfer-kesseln usw. für die Essens-Zubereitung muss mit Vorsicht gearbeitet werden (besser den Spezialisten überlassen).

Früchte in Blech-Dose

Weiss-Blech ist eigentlich ein sehr stabiles (korrosions-unempfindliches System)

besteht aus Eisenblech mit einem schützenden Zinn-Überzug

problematisch ist die Entstehung von Lokal-Elementen, wenn die schützende Zinn-Schicht einreißt, z.B. bei eingebeulten oder Knick-Dosen

besonders kritisch wenn der Doseninhalt Säuren (z.B. Fruchtsäuren) enthält

es bilden sich herb und schal schmeckende Eisen-Salze, diese sind z.T. recht giftig

der Kauf von beschädigten Dosen sollte also gut bedacht werden

auch der Kauf von billiger Schad-Ware in Billig-Märkten kann sich als problematisch und finanzieller Flop herausstellen

unnatürlich schmeckende Inhalte sollten bei Lebensmittel-Dosen lieber weggeworfen werden
in modernen Weiss-Blech-Dosen für Lebensmittel ist heute ein zusätzlicher oder zum Zinn-Überzug alternativer Lack aufgetragen, dieser ist wegen seiner Elastizität deutlich weniger Bruch-empfindlich

wird diese aber bei starken Einbeulungen beschädigt, dann können die Inhalts-Stoffe mit dem Eisen-Blech reagieren oder es bildet sich das oben dargestellte Lokal-Element

6.2.y.6.3. Korrosions-Schutz



Ansatz bei den obligaten Faktoren

- Fernhalten von Sauerstoff
- Fernhalten von Feuchtigkeit
- Verhinderung / Reduzierung von Potentialen

Korrosions-Schutz-Arten

- **passiver Schutz** vollständige Abschirmung des zu schützenden Material's durch Schutz-Maßnahme
 - Farb-Anstrich
 - Einölen, Wachsen
 - Feuer-Verzinken
 - Passivierung
 - Beschichtung mit Plastik, Glas, ...
 - Schutzgas-Anlagen
 - ...
- **aktiv Schutz** keine vollständige Abschirmung des zu schützenden Material's notwendig
Schutz-Maßnahme greift "aktiv" in die Korrosions-Prozesse ein und beeinflusst deren Geschwindigkeit oder Ablauf-Möglichkeit
 - Opfer-Anoden
 - Fremdstrom-Anoden
 - kathodischer Korrosions-Schutz
 - Inhibitoren
 - Verringerung von Sauerstoff-Gehalt / Schadstoff-Gehalt im Umgebungs-Medium
 - Oberflächen-Optimierung
 - ...

Farben / nicht-metallische Schutz
Öl, Leinöl mit Mennige (Pb_3O_4)

metallische Schutz-Schichten / Schutz-Elektroden

kathodischer Korrosions-Schutz; bei Rohr-Leitungen, Schiffen, Heiz-Kesseln, unterirdischen Tank-Behältern

Opfer-Elektroden bei Schiffen

Rokitta's "Rostschreck"

lt. Packungs-Beilagezettel: aus Aluminium und Neodym-Magnet

empfohlen für die Spül-Maschine und für den Kühlschrank

direkter Kontakt zu Metall-Teile (z.B. Besteck) soll vermieden werden



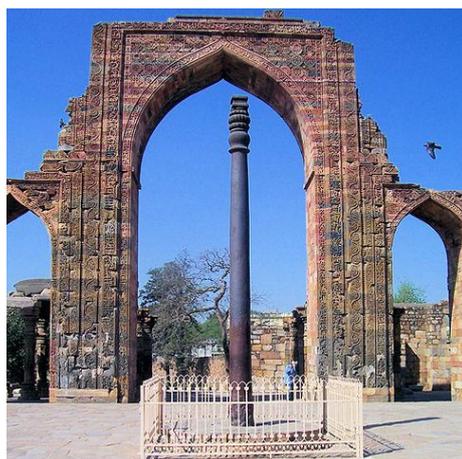
neues und 5 Jahre gebrauchtes Produkt

Feuer-Verzinkung

15 µm dicke Zink-Schicht (Eisen-Zink-Legierung); da Zink eine schützende Oxid-Schicht an seiner Oberfläche bildet, wird die Korrosion des Eisens verhindert. bei durchdringender Beschädigung der Zink-Schicht kommt es zu Ausbildung von Lokal-Elementen, die unter Auflösung des Zink's noch eine längere Zeit schützend wirken

Aufgaben:

1. Erläutern Sie unter Verwendung von chemischen Gleichungen die Wirkung einer Zinn-Schicht als Korrosions-Schutzmittel auf einem Eisen-Blech! Gehen Sie auch darauf ein, wie lange der Schutz anhält!
2. Ein neuer eiserner Gartenzaun soll von Ihnen langfristig vor Korrosion geschützt werden.
 - a) Welchen Korrosions-Prozessen unterliegt der Gartenzaun?
 - b) Welche chemischen Vorgänge sind an der Korrosion des Gartenzauns beteiligt? Stellen Sie passende chemische Gleichungen auf!
 - c) Schlagen Sie mindestens 3 verschiedene Schutz-Maßnahmen für den Gartenzaun vor! Erläutern Sie, worin das Schutz-Prinzip besteht! Schätzen Sie auch die Effektivität der jeweiligen Schutz-Maßnahme ein!
3. Vergleichen Sie den Korrosions-Schutz durch Zinn- und Zink-Beschichtung bei einem Eisenblech!
4. In Delhi (Indien) steht eine 1'600 Jahre alte eiserne Säule aus 98%igen Schmiedeeisen, die scheinbar nicht korrodiert. Bei den dort herrschenden hohen Temperaturen und monatelangen Monsun-Regen müsste sie es aber tun. Sie gilt deshalb als ein "Wunder". Recherchieren Sie, worauf dieses "Wunder" naturwissenschaftlich basiert! Stellen Sie Ihre Erkenntnisse in Form eines kurzen Fach-Vortrags im Kurs vor!
5. Zwei gleich-artig aufgebaute Halbzellen (Eisen-Elektroden in Wasser) werden über einen Strom-Schlüssel miteinander verbunden. An einem angeschlossenen Spannungs-Meßgerät (VOLT-Meter) wird keine Spannung gemessen. Über ein Glas-Rohr wird an die eine Elektrode Luft angeblasen. Nun wird eine Spannung gemessen. Erklären Sie das Phänomen!
6. Vergleichen Sie die Korrosion von Eisen (Rosten) mit der Korrosion von Aluminium!
7. Beim sehr unedlen Zink kommt es scheinbar zu keiner Korrosion. Erklären Sie das Phänomen!

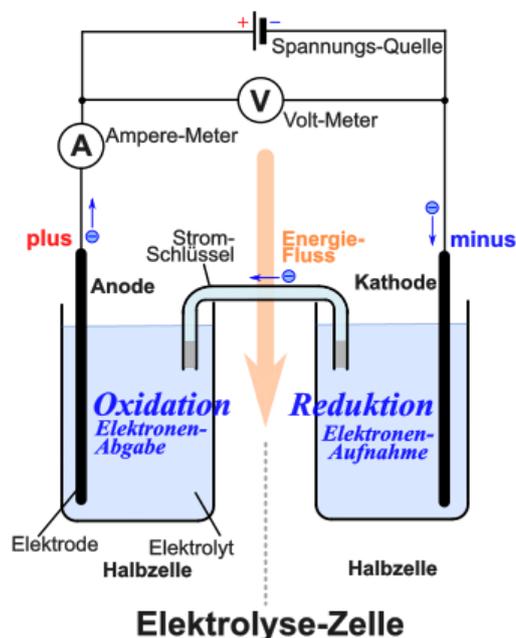


(nicht-rostende) Eiserne Säule im Innenhof der Quwwat-ul-Islam-Moschee (Delhi, Indien)
Q: de.wikipedia.org ()

6.2.y.7. Elektrolysen



Umkehrung der GALVANischen Zelle
praktisch auch Rück-Reaktion (besonders bei geschlossenen Systemen); entspricht dann dem Aufladen des Systems (als Akkumulator)



Elektrolyse-Spannung muss immer größer sein als die zugehörige Zell-Spannung, damit das Redox-System in eine andere Reaktions-Richtung gezwungen wird. es muss die GALVANische Spannung überwunden werden, da sonst kein Strom (bei gleicher Spannung, wie GALVANisches Element) oder ein entgegengesetzter Strom (Elektrolyse-Spannung unter GALVANISpannung) fließen würde

Definition(en): Elektrolyse-Zelle

Eine Elektrolyse-Zelle ist ein elektrochemisches System mit zwei Elektroden, in der durch Anlegen einer elektrischen Spannung eine chemische Reaktion erzwungen wird.
(Das Gegenstück ist das GALVANische Element, in der an zwei Elektroden chemische Reaktionen freiwillig ablaufen und dabei eine Spannung erzeugen.)

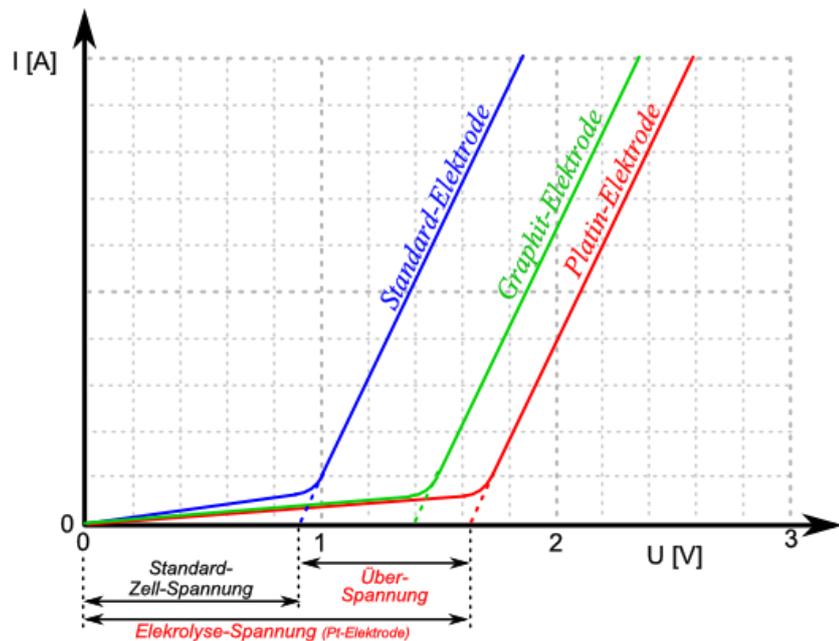
Definition(en): Elektrolyse

Eine Elektrolyse ist eine durch Anlegen eines äußeren Strom's erzeugte chemische Reaktion an der Phasengrenze zwischen Elektrode und Elektrolyt.

häufig tritt an den Elektroden Überspannungs-Effekte auf, so dass die zur Elektrolyse notwendige Spannung deutlich größer sein muss, als eigentlich erwartet

Überspannung abhängig von der Art der Elektrode

Ursachen für Überspannungen können Hemmungen beim Ladungs-Durchtritt, dem Stoff-Transport und / oder weiteren – gekoppelten – chemischen Reaktionen.



angenommen die Äquivalent-Leitfähigkeit (λ) von Wasserstoff- und Chlorid-Ionen verhält sich wie 1 : 5, also wäre $\lambda [\text{H}^+] = 5 \lambda [\text{Cl}^-]$

praktisch bedeutet dies, dass die transportierte Ladung (elektrischer Strom) sich zu 1/6 aus bewegten Chlorid-Ionen und zu 5/6 aus bewegten Protonen (Wasserstoff-Ionen) zusammensetzt

vor Elektrolyse			
	linker Raum (später Raum) Kathoden-	Raum der Strombrücke	rechter Raum (später Anoden-Raum)
vorhandene (relevante) Teilchen	10 HCl	2 HCl	10 HCl
dissoziierte Teilchen	$10 \text{H}^+ + 10 \text{Cl}^-$	$2 \text{H}^+ + 2 \text{Cl}^-$	$10 \text{H}^+ + 10 \text{Cl}^-$

in den Abbildungen wird nicht zwischen Ladungen und Fehlstellen sowie den verschiedenen Stoffen unterschieden
gebildete Gase verschwinden aus dem (offenem) System

Definition(en): Anode

Die Anode ist der Plus-Pol einer Elektrolyse-Zelle.

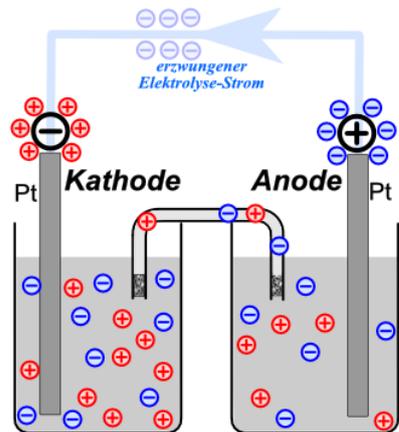
Die Elektrode, an der (bei der Elektrolyse) die (erzwungene) Oxidation stattfindet, wird Kathode genannt.

Definition(en): Kathode

Die Kathode ist Minus-Pol einer Elektrolyse-Zelle.

Die Elektrode, an der (bei der Elektrolyse) die (erzwungene) Reduktion stattfindet, wird Kathode genannt.

nach bestimmter Elektrolyse-Zeit			
	linker Raum (später Kathoden- Raum)	Raum der Strombrücke	rechter Raum (später Anoden-Raum)
ablaufende Elektroden-Reaktion	$6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \longrightarrow 3 \text{H}_2$	2HCl	$6 \text{Cl}^- \longrightarrow 3 \text{Cl}_2 + 6 \text{e}^-$
restliche (relevante) Teilchen	$4 \text{H}^+ + 10 \text{Cl}^-$	2HCl	$10 \text{H}^+ + 4 \text{Cl}^-$
eingewanderte (relevante) Teilchen	5H^+	$5 \text{H}^+ + 1 \text{Cl}^-$	1Cl^-
ausgewanderte (relevante) Teilchen	1Cl^-	$5 \text{H}^+ + 1 \text{Cl}^-$	5H^+
Summe (relevante) Teilchen	$9 \text{H}^+ + 9 \text{Cl}^-$	2HCl	$5 \text{H}^+ + 5 \text{Cl}^-$
undissoziierte Teilchen	9HCl	2HCl	5HCl

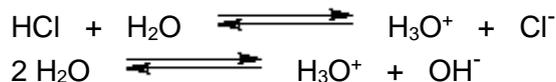


Definition(en): Überspannung

Unter einer Überspannung versteht man die Abweichung des Elektroden-Potential vom Gleichgewichts-Potential bei Strom-Fluss.

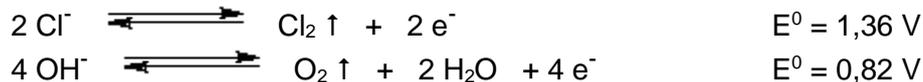
Elektrolyse einer HCl-Lösung an Kohle-Elektroden

ohne Beachtung von Überspannungen

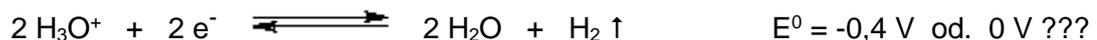


mögliche reagierende Ionen: H_3O^+ , Cl^- und OH^-

mögliche Anoden-Reaktionen:



mögliche Kathoden-Reaktionen:



es werden Sauerstoff und Wasserstoff abgeschieden

Differenz der Elektroden-Potentiale am Kleinsten (schon mit geringerer Spannung erreichte Reaktionen)

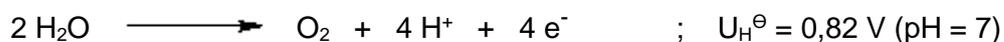
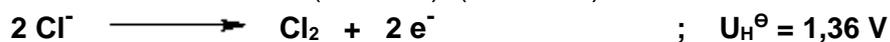
an Anode scheiden sich die Teilchen mit dem kleinsten Abscheidungs-Potential ab (hier Sauerstoff (2. Anoden-Gleichung))

an der Kathode scheiden sich die Teilchen mit dem größten Abscheidungs-Potential ab (hier nur Wasserstoff möglich))

Elektrolyse von Natriumchlorid (Chlor-Alkali-Elektrolyse) (technische Herstellung von Chlor und Natriumhydroxid)



mögliche Anoden-Reaktionen (Plus-Pol): (Oxidation)



mögliche Kathoden-Reaktionen (Minus-Pol): (Reduktion)



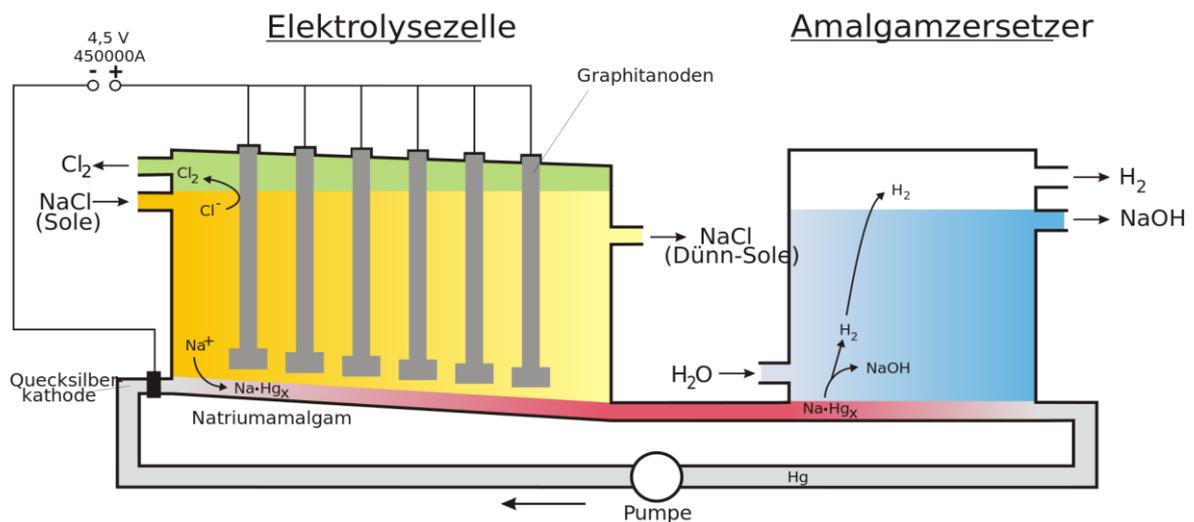
normalerweise würden Wasserstoff und Sauerstoff bei der Elektrolyse entstehen (Sauerstoff ist unedler als Chlor; Wasserstoff ist edler als Natrium)

besondere technische Verfahren unter Ausnutzung von Überspannungs- bzw. Sektions-Effekten notwendig

Amalgam-Verfahren



Elektrolyse-Gefäß ist Edelstahl-Wanne mit leicht geneigtem Boden; dort fließt Quecksilber-Schicht (rund 3 mm dick); dient als Kathode
 im elektrisch isoliertem Deckel befinden sich rund 150 Titan-Anoden (mit Rutheniumoxid beschichtet); RuO dient als Katalysator bei der Chlor-Bildung, macht die Elektrode auch relativ inert gegenüber dem aggressiven Chlor
 Abstand zwischen Anode und Kathode nur einige mm (meist rund 2 mm)
 Elektrolyse-Spannung 4 V
 an der Anode bildet sich so das Chlor-Gas
 an der Kathode entsteht aus Quecksilber und abgeschiedenem Natrium Natriumamalgam
 das Amalgam wird im nachfolgenden Prozess im sogenannten Amalgam-Zersetzer mit reinem Wasser zu Natriumhydroxid und Quecksilber zerlegt, als Katalysator werden Graphit-Stäbe benutzt
 das Quecksilber wird dann wieder als Elektroden-Material verwendet (Kreislauf-Prozess)

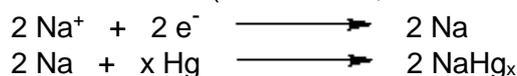


Amalgam-Verfahren der Chlor-Alkali-Elektrolyse
 Q: de.wikipedia.org (MarkusZi)

Anoden-Reaktion (Titan (mit Rutheniumoxid), Plus-Pol): (Oxidation)



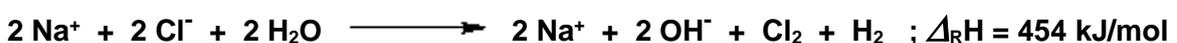
Kathoden-Reaktionen (Quecksilber, Minus-Pol): (Reduktion)



im Amalgam-Zersetzer:



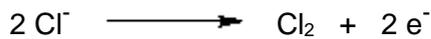
Gesamt-Verfahren:



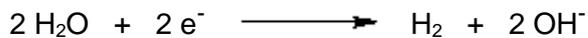
Diaphragma-Verfahren



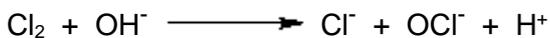
Anoden-Reaktion (Titan (mit Rutheniumoxid), Plus-Pol): (Oxidation)



Kathoden-Reaktionen (Eisen, Minus-Pol): (Reduktion)

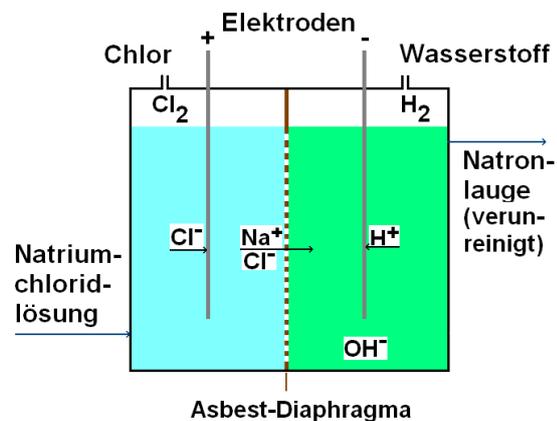


Elektrolyse-Raum wird durch eine poröse Zwischenwand (Scheidewand, Diaphragma) in zwei Halbzellen unterteilt. Das Diaphragma verhindert die Wanderung der gebildeten Hydroxid-Ionen zur Anode, wo dann mit dem Chlor eine Disproportionierung (zu Chlorid und Hypochlorid) stattfinden würde.



Weiterhin wird auch ein Vermischen der Gase Wasserstoff und Chlor verhindert, die auch physikalisch gelöst, in der Lösung wandern könnten. Eine Mischung von Chlor und Wasserstoff ergibt ein hochexplosives (Chlor-Knall-)Gas.

Eine weitere begleitende Maßnahme ist die Arbeit mit einem höheren Flüssigkeits-Spiegel auf der Anoden-Seite. Dadurch wird ein schwacher hydrostatischer Druck aufgebaut, der einer Wanderung der Hydroxid-Ionen entgegenwirkt.

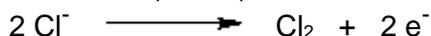


Diaphragma-Verfahren der Chlor-Alkali-Elektrolyse
Q: de.wikipedia.org (OGuenther)

Membran-Verfahren



Anoden-Reaktion (Titan (mit Rutheniumoxid), Plus-Pol): (Oxidation)

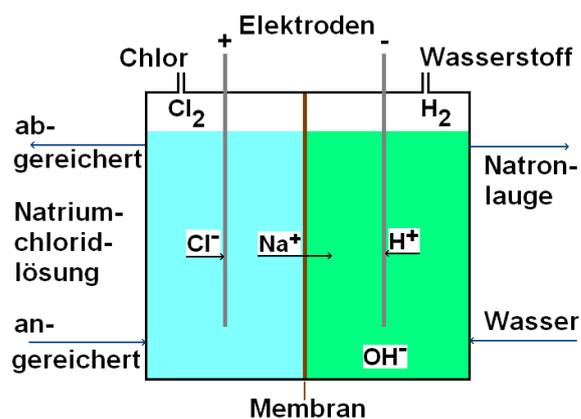


Kathoden-Reaktionen (Edelstahl od. Nickel, Minus-Pol): (Reduktion)



Die Kathode ist mit einer Aluminium-Nickel-Legierung überzogen, die katalytisch die Wasserstoff-Bildung unterstützt.

Als Trennwand für die beiden Halb-Zellen wird hier eine sehr dünne Plastik-Folie (Polytetrafluorethen, PTFE) eingesetzt. Sie sorgt für die räumliche Trennung der gebildeten Gase (Wasserstoff und Chlor), um die Bildung des Knall-Gases zu verhindern. Die Membran hat die Eigenschaft Kationen zwischen den beiden Seiten austauschen zu können. Natrium-Ionen von der eAnoden-Seite können gegen Wasserstoff-Ionen aus dem Kathoden-Raum getauscht werden. Für Anionen (z.B. Hydroxid- und Chlorid-Ionen) ist die Membran praktisch undurchlässig.



Membran-Verfahren der Chlor-Alkali-Elektrolyse
Q: de.wikipedia.org (OGuenther)

erzeugt sehr reine – rund 35%ige – Natronlauge (da keine Chlorid-Ionen enthalten sein können)

beide Elektrolyte werden im Kreislauf-Verfahren benutzt

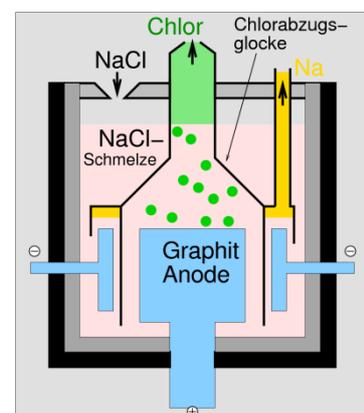
die gebildete Natriumhydroxid-Lösung wird abgeführt und teilweise durch frisches Wasser ersetzt

die Natriumchlorid-Lösung (Sole) im Anoden-Raum wird durch neues Natriumchlorid wieder auf die Norm gebracht

Vergleich / Gegenüberstellung Chlor-Alkali-Elektrolyse-Verfahren

	Amalgam-Verfahren	Diaphragma-Verfahren	Membran-Verfahren	
Anoden-Material	Titan, mit Rutheniumoxid überzogen			
Kathoden-Material	Quecksilber	Eisen od. Stahl	Nickel od. Edelstahl, mit Nickel-Aluminium-Legierung überzogen	
Diaphragma		Asbest, mit Kunststoff-Faser verstärkt	Ionen-selektive Kationen-Austausch-Membran	
Elektrolyse-Spannung [V]				
Arbeits-Stromstärke				
Energie-Verbrauch	hoch	günstig	günstig	
(Haupt-)Produkte				
(Neben-)Produkte				
Reinheit Chlor	sehr hoch	verunreinigt (Sauerstoff)		
Reinheit Natronlauge	sehr hoch	verunreinigt (Natriumchlorid)	sehr hoch	
Reinheit Wasserstoff	sehr hoch	verunreinigt (Sauerstoff)	hoch	
Umwelt-Belastung	Quecksilber	Asbest	sehr gering	
Verbreitung (EU)	≈ 50%	≈ 17%	≈ 30%	

Elektrolyse von Natriumchlorid in der DOWNS-Zelle



DOWNS-Zelle

Q: www.chemie.uni-freiburg.de

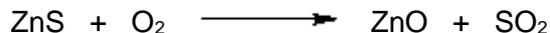
Aufgaben:

- 1. Berechnen Sie jeweils die Elektrizitäts-Mengen für die Produktion von 1 t Chlor mittels der verschiedenen Chlor-Alkali-Elektrolyse-Verfahren!*
- 2. Welche Volumen Chlor und Wasserstoff werden in der klassischen Chlor-Alkali-Elektrolyse gebildet, wenn gleichzeitig 150 t Natriumhydroxid produziert wird? Das gebildete Chlor wird im Norm-Zustand gelagert, der Wasserstoff unter Standard-Bedingungen.*
- 3. Nach dem Abschalten der Betriebs-Spannung in einer Chlor-Alkali-Elektrolyse-Zelle kann man trotzdem noch eine Spannung beobachten. Erklären Sie das Phänomen!*

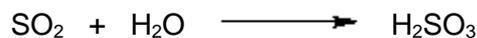
Herstellung und Raffination von Zink



Erz (ZnS (Zinkblende)) wird geröstet



Abgasreinigung



oder



Umsetzung des Zinkoxides mit der Schwefelsäure

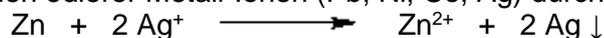


Reinigung mit Zink-Staub

Herstellung des Zinks



Ausfällen edlerer Metall-Ionen (Pb, Ni, Co, Ag) durch gemahlene Zink (Pulver)



Elektrolyse der Lösung an Aluminium-Kathode (-) und Blei-Anode (+)

Elektrolyse-Spannung rund 3,5 V

Abscheidung von Zn trotz eigentlich starkem negativen Eigen-Potential (sehr unedles Metall) möglich, da Wasserstoff zu Aluminium und Zink eine sehr hohe Überspannung hat (Wasserstoff-Bildung nur dann, wenn Lösung durch andere Metall (mit geringerem Überspannungs-Potential) verunreinigt ist)

Kathoden-Reaktion: (Oxidation)



Anoden-Reaktion: (Reduktion)



Elektroden werden regelmäßig abgezogen und das Zink umgeschmolzen, → Reinheit 99,99%

Energie-Aufwand liegt bei rund 3,2 kWh / kg [Zn]

Aufgaben:

1. In einer kleinen Produktions-Anlage zur Herstellung von Elektrolyt-Zink wird täglich eine elektrische Leistung von 3 MW umgesetzt. Berechnen Sie die Masse des Zink's, die bei einer Betriebs-Spannung von 4,5 V abgeschieden wird. Rund 15 % der elektrischen Energie geht durch Neben-Reaktionen verloren.

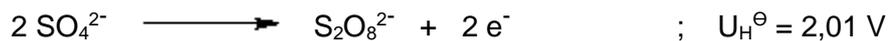
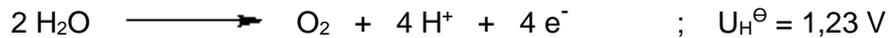
Raffination von Kupfer



Leitfähigkeit von Cu stark von der Reinheit des Metalls abhängig

Roh-Kupfer hat Reinheit von 99%; z.B. 0,07% Arsen-Anteil reduzieren Leitfähigkeit um etwa ein Drittel

mögliche Anoden-Reaktionen (Plus-Pol): (Oxidation)



mögliche Kathoden-Reaktionen (Edelstahl, Minus-Pol): (Reduktion)



Elektrolyse-Spannung 0,3 V

nach Elektrolyse liegt Reinheit bei 99,99%, wird von den Elektroden abgeschabt und umgeschmolzen

unter der sich auflösenden Anode aus Roh-Kupfer sammeln sich die edlen Metalle als sogenannter Anoden-Schlamm, der dann weiter verarbeitet wird

andere (unedlere) Metalle gehen in Lösung (Oxidation)

Herstellung von Aluminium durch Schmelzfluss-Elektrolyse



Vorbereitung: (Reinigung des Bauxits, Herstellung von reinem Aluminiumoxid)

Bauxit: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Fe}_2\text{O}_3$

Aufschluss des Bauxits mit Natriumhydroxid (45%ig)

bei 180 °C und 8 bar im Autoklaven entsteht Natriumaluminat ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) → weiße Tonerde

die restlichen Erz-Bestandteile setzen sich als Rotschlamm ab. Der Rotschlamm besteht vorrangig aus Titanoxid, Eisenoxid und Kieselsäure.

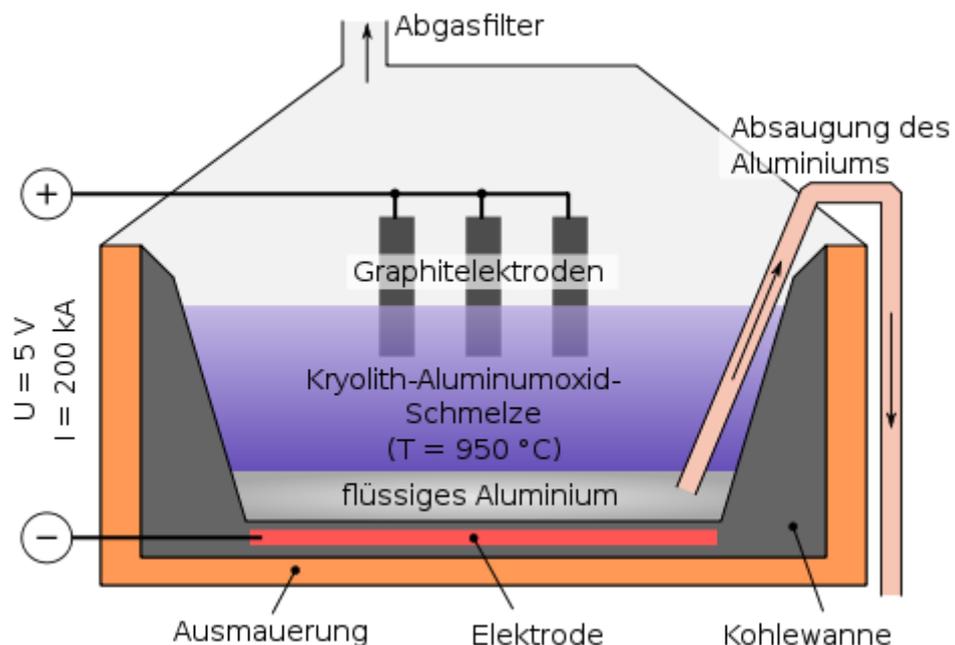
Natriumaluminat-Lösung (Natriumaluminiumlauge) wird auf 90 °C abgekühlt und mit Tonerde-Hydrat ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) beimpft

Auskristallisation von Tonerde-Hydrat

abgetrenntes / abgesetztes Tonerde-Hydrat wird dann in Drehöfen bei 1300 °C getrocknet es entsteht blendend weißes Tonerde-Hydrat (weiße Tonerde)

Ausbeute rund 40 %

Schmelzfluss-Elektrolyse des Tonerde-Hydrates



Herstellung von Aluminium durch Schmelzfluss-Elektrolyse

Q: de.wikipedia.org (Andreas Schmidt + Cepheiden)

aus 5 kg Bauxit werden 2 kg Aluminiumoxid

Zugabe von je 0,03 kg Kryolith (Na_3AlF_6) und anderen Fluoriden

werden gebildet 1 kg hochreines Aluminium (99,5 – 99,9%) → Hütten-Aluminium

Energie-Verbrauch 14 kWh/kg [Al]

Standorte von Aluminium-Produktionen in der Nähe von Bauxit-Vorkommen und billigen Energie-Quellen (z.B. Wasser-Kraft an Staudämmen)

Umweltbelastung durch gebildetes CO, CO₂ und Fluorwasserstoff (HF)

durch Miteinschmelzen von Aluminium-Schrott zum Hütten-Aluminium entsteht Umschmelz-Aluminium
dieses Aluminium wird in rund 30% der Anwendungen benutzt

Aufgaben:

- 1. Stellen Sie alle relevanten Reaktions-Gleichungen für die Schmelzfluss-Elektrolyse auf (Teil-Reaktionen und Gesamt-Reaktion)
Ordnen Sie die Gesamt-Reaktion einem Reaktions-Typ zu und begründen Sie Ihre Wahl!***
- 2. Berechnen Sie notwendige elektrische Energie für die Produktion von 10 t Aluminium mittels Schmelzfluss-Elektrolyse. Es gelten die angegebenen Produktions-Parameter.***
- 3. In einer Elektrolyt-Lösung sind Wasserstoff- und Aluminium-Ionen enthalten. (Geht das überhaupt?)
Welche Ionen setzen sich (zuerst) an der Kathode ab? erklären Sie die Vorgänge anhand von Reaktions-Gleichungen und geeigneten Stoff-Parametern!***
- 4. Vergleichen Sie die Schmelzfluss-Elektrolyse mit der Elektrolyse einer Elektrolyt-Lösung!***
- 5. Berechnen Sie die tägliche Produktion an Aluminium bei einer Stromstärke von 100 kA und einer Strom-Ausbeute von 0,85! (685 kg)***
- 6. Bei einer Strom-Ausbeute von 85 % in der eigentlichen Elektrolyse soll mittels Schmelzfluss-Elektrolyse 1 t Aluminium produziert werden. Welche Strom-Kosten müssen kalkuliert werden, wenn der angelieferte 380 V-Strom 16 Cent pro kWh kostet und die Umsetzung in die Betriebs-Spannung der Elektrolyse-Zelle einen Wirkungsgrad von 0,9 hat?***

6.2.y.8. Galvanisation



(Feuer-)Verzinkung



elektrolytische Oxidation von Aluminium (Eloxal-Verfahren)



Cupfer-Galvanisierung

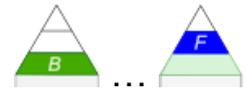


mit $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{CN})_4]$ als Elektrolyt

Aufgaben:

- 1.
2. Ein Metall-Stück mit einer Gesamt-Oberfläche von 350 cm^2 soll galvanisch mit einer $25 \mu\text{m}$ dicken Cupfer-Schicht überzogen werden. Der Prozess soll nach 30 min beendet sein. Welche Stromstärke ist dabei theoretisch notwendig? Welche Stromstärke ist einzusetzen, wenn die Stromausbeute bei 0,87 liegt?
- 3.

6.2.y.9. Akkumulatoren (Akku's)



Die Akkumulatoren sind die technische Vereinigung von GALVANIscher und Elektrolyse-Zelle. Deshalb auch die späte Betrachtung hier. Beide Vorgänge sind zeitlich voneinander getrennt.

Blei-Akku



Einige Jahre wurde auch mit einem speziellen Blei-Akku – dem Blei-Schwefel-Akkumulator - experimentiert. Die Idee dazu findet sich schon in einem Roman von Jules VERNE. Nachteil ist eine recht hohe Betriebs-Temperatur von rund 400 °C

Eisen-Nickel-Akku



sehr robust, aber eben auch sehr schwer

Nickel-Cadmium-Akku



Nickel-Metallhydrid-Akku



Lithium-Ionen-Akku



Li-Polymer-Akku's haben meist eine beliebige Form für Smartphone's, Tablet's usw. flache Kissenform dürfen aber nicht geknickt oder gebogen werden, trotz des weichen Aufbaus sind sie für eine feste Montage gedacht

kein Spielzeug

Li reagiert mit Luft und / oder Wasser / Luftfeuchtigkeit z.T. sehr heftig

es können sehr heiße (Metall-)Brände entstehen

Löschen mit nur mit Pulver-Feuerlöscher

Wasser oder Schaum fördern den Brand!

empfindliche Konstruktion

in Situationen von besonderer technischer Herausforderung (geringes Gewicht \leftrightarrow hohe Leistung) wird z.B. auf feste bzw. extra Gehäuse für die Akku's verzichtet

kommt es zu mechanischen Belastungen – ev. auch schon bei der Produktion – können die Akku's kleine Kurzschlüsse aufweisen; sie erwärmen sich (zusätzlich) und die Katastrophe nimmt seinen Lauf

2016 machte z.B. das Samsung Galaxy 7 von sich reden, weil selbst nach einer Rückruf-Aktion und dem Austausch der Li-Akku's trotzdem immer noch Brände auftraten

Recycling derzeit noch sehr aufwendig

deshalb wird für Akku's z.B. aus der Automobil-Nutzung eine Nutzung in Groß-Energie-Speichern angestrebt (Second-Life)

dabei macht es nichts aus, wenn die Akku's zusammen geschaltet werden müssen, um die gleiche Leistung zu erzielen, in Autos lässt die große Masse das nicht zu

Die prozentuale Entladung bei mehreren Nutzungen addieren sich. Die theoretisch vollständige Entladung von 100% entspricht einem Zyklus. Entsprechend sind zwei Entladungen von 50% genauso ein Zyklus, wie eben auch die zehnmahlige Entladung von 10%.

Während sich die Zell-Spannung über den Lebenszeitraum kaum verringert, sinkt die Kapazität relativ schnell. Nach einem Jahr oder rund 300 Zyklen verfügt der Lithium-Ionen-Akku nur noch über 80% seiner ursprünglichen Kapazität.

Lagerung mit 50 – 70% Ladung

Tiefentladung in Geräten vermeiden

fest eingebaute Li-Akku's sollten alle 3 Monate bis auf 90% aufgeladen werden

Geräte müssen dann zur Lagerung richtig heruntergefahren werden

Lithium-Cobaltoxid

Entladen:

Anode:



Oxidation

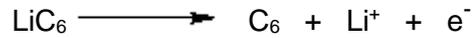
Kathode



Reduktion

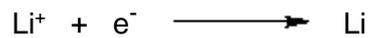
Laden:

Kathode



Oxidation

Anode:



Reduktion

Gesamt-Reaktion:



hohe Energie-Dichte (ca. 1'200 mAh/g)

lassen variable Form zu (aber keine Flexibilität / Beweglichkeit)

Tief-Entladen kann zu Kurzschlüssen führen → Brandgefahr

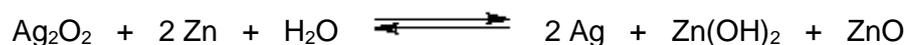
beim Überladen kann es zur Zersetzung des Elektrolyten kommen

Silber-Zink-Akkumulator

Entladen:

Laden:

Gesamt-Reaktion:



Kapazität 120 Ah/dm³

teuer → Weltraum-Technik

sehr empfindlich gegenüber Überladen

Aufgaben:

1.

2. *Vergleichen Sie Elektrolyse- und GALVANI-Zelle mit Hilfe der nachfolgenden Tabelle! Sie dürfen natürlich noch weitere Zeilen hinzufügen!*

Kriterium / Merkmal	GALVANI-Zelle	Vergl.	Elektrolyse-Zelle
Freiwilligkeit der Redox-Reaktion			
Art der Energie-Umwandlung			
Spannung (? Berechnung bzw. Ermittlung)			
Auswirkung von Überspannung			

Bezeichnung / Typ	Minus-Pol (Anode)	Elektrolyt	Plus-Pol (Kathode)	Zell-Reaktion(en)	Zell-Spannung	Bemerkungen
Batterien / Primär-Elemente						
DANIELL-Element	Zink-Platte	verd. Schwefelsäure	Cupfer-Platte		1,1 V	
LECLANCHÉ-Element Zink-Kohle-Batterie	Zink-Becher	Ammoniumchlorid-Lösung	Mangan(II)-oxid (Braunstein)	$2 \text{MnO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{Zn} \longrightarrow 2 \text{MnOOH} + \text{Zn}^{2+} + 2 \text{OH}^-$	1,5 V	nicht auslaufsicher!
Zink-Luft-Batterie						
Alkali-Mangan-Batterie (Zink-Braunstein)	Zink-Paste	Kaliumhydroxid-Lösung	Mangan(II)-oxid (Braunstein)	$2 \text{MnO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{Zn} \longrightarrow 2 \text{MnOOH} + \text{Zn}^{2+} + 2 \text{OH}^-$	1,5 V	
Lithium-Batterie Lithium-Manganoxid-Batterie	Lithium	Lithiumperchlorat in organisch. Lösungsmittel	Mangan(II)-oxid (Braunstein)	$\text{Li} + \text{MnO}_2 \longrightarrow \text{LiMnO}_2$	2,9 V	
Silberoxid-Zink-Batterie	Silber(I)-oxid	Wasser	Zink		1,5 V	

Bezeichnung / Typ	Minus-Pol (Anode)	Elektrolyt	Plus-Pol (Kathode)	Zell-Reaktion(en)	Zell-Spannung	Bemerkungen
Akkumulatoren / Sekundär-Elemente						
Blei-Akkumulator	Blei	Schwefelsäure	Blei(II)-oxid	$\text{Pb} + \text{PbO}_2 + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 2 \text{PbSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$	2,0 V	
Eisen-Nickel-Akkumulator						
Nickel-Cadmium-Akkumulator	Cadmium	Kaliumhydroxid-Lösung	Nickel(III)-oxidhydrat	$\text{Cd} + 2 \text{NiO}(\text{OH}) + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{OH})_2 + 2 \text{Ni}(\text{OH})_2$	1,3 V	
Nickel-Metallhydrid-Akkumulator	Metallhydrid	Kaliumhydroxid-Lösung	Nickel(III)-oxidhydrat	$\text{MH}_x + x \text{NiO}(\text{OH}) \rightleftharpoons \text{M} + x \text{Ni}(\text{OH})_2$	1,2 V	
Lithium-Ionen-Akkumulator	Lithiumcarbid	Lithiumperchlorat in org. Lsg.M.	Nebengruppen-Metalloxid	$\text{LiC}_6 + \text{MO}_2 \rightleftharpoons 6 \text{C} + \text{LiMO}_2$ od.: $2 \text{LiC}_6 + \text{MO}_2 \rightleftharpoons 12 \text{C} + \text{Li}_2\text{MO}_2$	3,7 V	
Lithium-Cobaltoxid-Batterie	Lithium-Cobaltoxid	Lithium-Salz	Graphit (C ₆)	$\text{LiCoO}_2 \rightleftharpoons \text{LiC}_6 + \text{CoO}_2$	3,6 V	
Lithium-Ionen-Polymer-Akkumulator	Lithiumcarbid	Gel-artige Polymer-membran mit Lithium-Salz	Nebengruppen-Metalloxid	$\text{LiC}_6 + \text{MO}_2 \rightleftharpoons 6 \text{C} + \text{LiMO}_2$ od.: $2 \text{LiC}_6 + \text{MO}_2 \rightleftharpoons 12 \text{C} + \text{Li}_2\text{MO}_2$	3,7 V	
Silber-Zink-Akkumulator	Silber(II)-oxid	Wasser	Zink	$\text{Ag}_2\text{O}_2 + 2 \text{Zn} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{Ag} + \text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{ZnO}$	1,5 V	

Bezeichnung / Typ	Minus-Pol (Anode)	Elektrolyt	Plus-Pol (Kathode)	Zell-Reaktion(en)	Zell-Spannung	Bemerkungen
Brennstoff-Zellen						
Knallgas-Zelle (Wasserstoff-Sauerstoff)	Wasserstoff	Kaliumhydroxid-Lösung	Sauerstoff	$2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	1,23 V	
Festoxid-Brennstoffzelle	Wasserstoff		Sauerstoff		0,7 V	
PEM-Brennstoff-Zelle	Wasserstoff	Protonen-Austauscher-Membran	Sauerstoff	$2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	1,23 V	
Direkt-Methanol-Brennstoff-Zelle	Methanol	Protonen-Austauscher-Membran	Sauerstoff	$2 \text{CH}_3\text{OH} + 3 \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$	1,19 V	

6.2.y.10. Vergleich verschiedener elektrochemischer Elemente

Vergleichs-Kriterium	Batterien	Akkumulatoren	Brennstoffzellen
Gemeinsamkeiten			
zugrundliegender Reaktions-Typ	Redox-Reaktion		
Energie-Umwandlung	chemische Energie → elektrische Energie		
Unterschiede			
Vergleichs-Kriterium	Batterien	Akkumulatoren	Brennstoffzellen
Element-Art	primär	sekundär	tertiär
Funktions-Prinzip	irreversibel	reversibel	irreversibel
allg. Verlauf	Anode wird oxidiert → Elektronen-Abgabe Elektronen-Aufnahme → Kathode wird reduziert	Entladen: Anode (neg. Pol) wird oxidiert → Elektronen-Abgabe Elektronen-Aufnahme → Kathode (pos. Pol) wird reduziert Laden: zugeführte Elektronen (Lade-Strom) oxidiert Kathode (pos. Pol) Anode wird reduziert	
Energie-Speicher	ja	ja	nein
Verwendung			
Energie-Umwandlung	chemische Energie → elektrische Energie	Entladen: chemische Energie → elektrische E. Laden:	chemische Energie → elektrische Energie

		elektrische Energie → chemische E.	
Nachhaltigkeit	nur für den einmaligen Gebrauch	langfristig nutzbar Bestandteile z.T. ökol. bedenklich (Pb, Cd, Li)	direkte Energie-Umsetzung bei meist unbedenklichen Abprodukten
Recycling	nur in sehr geringem Maße möglich	gelingt immer besser	praktisch möglich

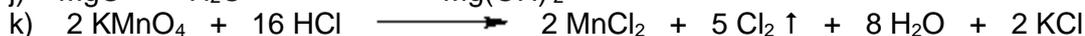
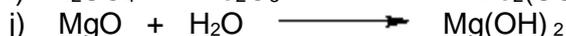
Wiederholungs- und Übungs-Aufgaben (z.B. zur Vorbereitung einer Leistungs-Kontrolle)

1. Stellen Sie die Säure-Base-Reaktionen den Redox-Reaktionen in einem Vergleich gegenüber!

2. Untersuchen Sie bei den folgenden chemischen Reaktionen, ob es sich jeweils um eine Säure-Base- oder eine Redox-Reaktion handelt! Stellen Sie die Teil-Gleichungen und die Gesamt-Gleichung auf! Beschriften Sie passend Stoffe (z.B. Säure oder Oxidationsmittel), Teilchen-Aufnahme und -Abgabe und die Stoff-Paare!

Einige der vorgegeben "Gleichungen" sind noch nicht ausgeglichen! Korrigieren Sie diese!

Sollte es sich nicht um eine der genannten Reaktionen handeln, dann begründen Sie Ihre Meinung!



l) Reaktion von Salzsäure mit Magnesiumoxid

m) Reaktion von verdünnter Salpetersäure mit Zink

n) Reaktion von Salpetersäure mit Magnesiumoxid

o) Reaktion von Phosphorsäure mit Aluminiumhydroxid

p) Reaktion von Kaliumpermanganat mit Salzsäure unter Freisetzung von Chlor

q) Reaktion von Calciumcarbonat mit Essigsäure unter Bildung von Kohlendioxid

r) Calciumcarbonat (z.B. Kesselstein) wird unter Zugabe von Kohlendioxid als Calciumhydrogencarbonat in Wasser gelöst

s) Reaktion von Schwefel mit Kaliumnitrat unter Bildung von Stickstoffmonoxid

t) Reaktion von Bariumoxid mit Wasser

3. In einer kleinen Apparatur findet die Elektrolyse von Cupfer(II)-chlorid an Graphit-Elektroden statt.

a) Erstellen Sie eine Skizze der Apparatur und geben Sie die Zell-Formel an!

b) Erläutern Sie den Vorgang unter Verwendung passender chemischer Gleichungen!

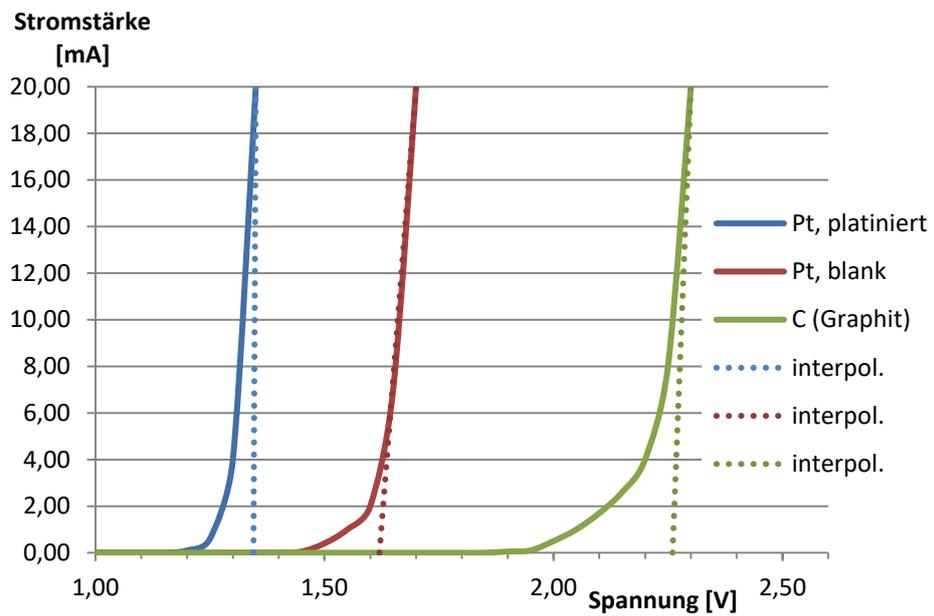
c) Nach einiger Zeit Elektrolyse ersetzt man die Spannungs-Quelle durch ein Spannungs-Messgerät. Welche Beobachtungen erwarten Sie? Erläutern Sie die ablaufenden Prozesse und geben Sie passende chemische Gleichungen an!

4. Ein großer Heiz-Kessel aus Eisen wird typischerweise mit Cupfer-Rohren in den Heiz-Kreislauf eingebunden. Warum rostet der Eisen-Kessel trotzdem kaum? Erklären Sie das Phänomen mit Hilfe von chemischen Gleichungen und passenden Kenngrößen!

5. Erläutern Sie den klassischen Aufbau und die Vorgänge in einer Elektrolyse-Zelle! Geben Sie die Parameter an, welche die Stoff-Abscheidung beeinflussen! Erläutern Sie diese jeweils kurz!

-
- x. Eine 0,001 M Zinkchlorid-Lösung soll elektrochemisch an Graphit-Elektroden zerlegt werden. Ab einem bestimmten pH-Wert kommt es an der Graphit-Elektrode zur Bildung von Wasserstoff. Die Überspannung dafür beträgt 0,7 V. Berechnen Sie den pH-Wert, bei dem die Wasserstoff-Bildung beginnt!
- x. Ein Metall-Gegenstand mit einer Gesamt-Oberfläche von 86 cm² soll galvanisch mit einer 0,2 mm dicken Nickel-Schicht überzogen werden. Berechnen Sie, wie lange die Anlage mit einer ausreichend hohen Nickel(II)-Salz-Lösung laufen muss, wenn mit einer Stromstärke von 3 A gearbeitet wird und die Strom-Ausbeute bei 85 % liegt!
- x. Wasserstoff ist ein potentieller Energie-Träger für die Zukunft. Eine Möglichkeit zur Gewinnung von Wasserstoff ist die Elektrolyse von Wasser unter Nutzung von überschüssiger Elektro-Energie aus Wind-Energie-Anlagen.
- Stellen Sie die chemische Gleichung für die Elektrolyse von Wasser mit Aggregatzuständen an!
 - Berechnen Sie die Zeit, die für die Herstellung von einem Kubikmeter Wasserstoff notwendig ist, wenn die direkt angeschlossene Wind-Energie-Anlage 160 A liefert! (Elektrolyse-Grad: 90%; Standard-Bedingungen)
 - Erklären Sie, warum man für die Elektrolyse von Wasser unbedingt Gleichstrom benutzen muss!
 - Welche minimale Spannung benötigt man für die Elektrolyse, wenn bei einem pH-Wert von 0 gearbeitet wird?
 - In der Praxis müssen aber bei Elektrolysen höhere Spannungen benutzt werden, als Berechnungen ergeben. Benennen und erläutern Sie das Phänomen!
 - Erdgas (praktisch reines Methan) wird in vielen Heiz-Anlagen direkt mit Luft verbrannt. Berechnen Sie die freigesetzte Wärmemenge für die Verbrennung von einem Kubikmeter Erdgas!
 - Für modernen Brenn-Anlagen mischt man in der Praxis Erdgas und Wasserstoff im Volumen-Verhältnis 9:1. Berechnen Sie die freigesetzte Wärmemenge für ein Kubikmeter dieses Mischgases! Wieviel weniger Kohlenstoffdioxid wird bei angestrebter gleicher Heiz-Leistung (zu reinem Erdgas) abgegeben? Geben Sie die prozentualen Vorteil an!
 - Wasserstoff kann auch zur Direkt-Reduktion von Eisenerz (Eisen(III)-oxid) benutzt werden. Formulieren Sie die Reaktions-Gleichung!
 - Berechnen Sie die Reaktions-Enthalpie für die Direkt-Reduktion!
 - Wie groß ist das benötigte Volumen an Wasserstoff für die Herstellung von einer Tonne Roheisen, wenn man von einer 80%igen Nutzung des Wasserstoff's für die Direkt-Reduktion ausgeht?
- x. Weiß-Blechdosen für Lebensmittel (typische Konserven-Dosen) sollen nicht mehr für die Ernährung genutzt werden, wenn eine Zerbeulung vorliegt. Bei Zerbeulen wird die sehr dünne, innere Zinn-Schicht aufgerissen und das Eisen-Blech als Träger-Material frei.
- Die Herstellung des Weiß-Blech's erfolgt galvanisch. Stellen Sie die passenden chemischen Gleichungen auf!

-
- b) Beschreiben Sie die Vorgänge, die an einer Beschädigungs-Stelle eintreten können! Geben Sie auch passende chemische Gleichungen an und erläutern Sie diese!
- c) Geöffnete und teilweise entleerte Konserven-Dose mit säuerlichem Inhalt (z.B. Früchte-Konserven) sollen nicht lange aufbewahrt werden, da es auf der Höhe des Flüssigkeits-Randes zu chemischen Reaktionen kommen soll. Überlegen Sie sich, welche das sein könnten und stellen Sie passende Gleichungen auf!
- d) Moderne Dosen sind innen mit einer dünnen Plastik-Schicht versehen. Diskutieren Sie diese Art der Konserven-Dosen!
- x. Um in klassischen Rohrsystemen die Korrosion weitgehend zu verhindern, wird dem Wasser Natriumsulfit zugesetzt. Erläutern Sie, wie das Natriumsulfit wirkt!
- x. Ein industrielles Abwasser mit einem pH-Wert von 1 enthält noch Blei(II)-Ionen mit einer nicht zu akzeptierenden hohen Konzentration. Bei dem vorliegenden pH-Wert ist allerdings keine elektrolytische Abscheidung möglich. Berechnen Sie den pH-Wert, ab dem unter Standard-Bedingungen und ohne Überspannungs-Effekte die elektrolytische Abscheidung möglich ist!
- x. In einer Versuch-Anordnung soll die Löslichkeits-Konstante von Blei(II)-sulfat bestimmt werden. Die Zell-Formel lautet: $\text{Pb}/\text{Pb}^{2+} // \text{ges. PbSO}_4/\text{Pb}$. Setzt man eine 0,01 M Blei(II)-sulfat-Lösung für die Halbzelle 1 ein, dann misst man bei 25 °C ein Potential von 55 mV. Berechnen Sie die so ermittelte Löslichkeits-Konstante und vergleichen Sie diese mit dem Tafelwerk-Wert!
- x. U.a. bei der Elektrolyse von Salzsäure spricht man von einer Zersetzungs- und einer Über-Spannung. Erläutern Sie diese Begriffe am Beispiel! Verwenden Sie auch das folgende Diagramm!



x. Berechnen Sie den pH-Wert ab dem mit einer 0,1 M Kaliumpermanganat-Lösung, die 0,0001 mol/l Mangan(II)-Ionen enthält, Chlor aus einer 1 M Chlorid-Ionen-haltigen Lösung abgeschieden werden kann!

6.3. Fällungs-Reaktionen



kein echter Reaktions-Typ
auffällig durch schnelle und farblich charakterisierte Reaktion
also nur ein makroskopisch-begründeter Reaktions-Typ

erste Betrachtungen bei (→ [5.3.2.3.1. Löslichkeits-Gleichgewichte](#))

vielfach als Nachweise verwendet (→ [7. Nachweis-Reaktionen](#))

praktisch steckt ein klassischer Reaktions-Typ dahinter
meist Redox-Reaktionen (→ [6.2. Redox-Reaktionen / Reaktionen mit Elektronen-Übergang](#))

werden häufig durch nachgelagerte Komplex-Reaktionen (→ [6.4. Komplex-Reaktionen](#)) bestätigt
hier kommt es meist zu Auflösungen der Niederschläge

6.4. Komplex-Reaktionen



6.5. weitere Chemie-assoziierte Vorgänge



6.5.1. Extraktions-Gleichgewichte



sind praktisch Löslichkeits-Gleichgewichte eines gelösten / zu lösenden Stoffes zwischen zwei Lösungs-Mittel, die sich praktisch nicht mischen bzw. ineinander lösen
kurze Vorstellung (→)

6.5.2. Ionen-Austauscher-Gleichgewichte



demineralisiertes Wasser

ist heute das klassische Lösungs-Mittel im Chemie-Labor
früher wurde ausschließlich destilliertes Wasser verwendet
Herstellung aber sehr Energie-aufwendig und damit teuer

heute hat das demineralisierte Wasser praktisch vergleichbare Eigenschaften
destilliertes Wasser wird nur noch für spezielle Reaktionen, z.B. Säure-Base-Reaktionen genutzt

Herstellung des demineralisierten Wasser's erfolgt im Ionen-Austauscher
(von zuhause vielleicht bekannt durch die Britta®-Filter)

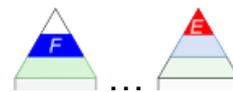
Ionen-Austauscher-Granulat ist mit Wasserstoff-Ionen (aus konzentrierter Säure) "aufgeladen" worden

dem durchfließenden Roh-Wasser (Trink-/Leitungs-Wasser) werden vom Ionen-Austauscher die gelösten Ionen entzogen. Sie lagern sich am Granulat ab. Der Ionen-Austauscher gibt im Gegenzug die Wasserstoff-Ionen ab.

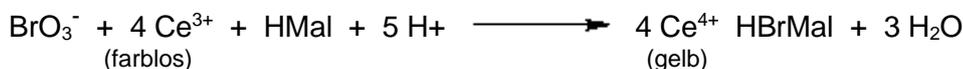
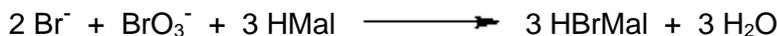
Nach und nach wird die gesamte Oberfläche mit Fremd-Ionen beladen. Irgendwann wird der Ionen-Austauscher dann unbrauchbar. Er muss dann ausgetauscht werden. In der Industrie wird der Ionen-Austauscher zur Reinigung im Gegenstrom mit konzentrierter Säure reaktiviert.

Bei Ionen-Austauschern im Haushalt muss außerdem darauf geachtet werden, dass sich nach und nach auch Bakterien im Filter ansammeln und vermehren können. Man merkt dies an der Geschmacks-Veränderung des gefilterten Wasser's. In so einem Fall sollte der Filter schnellstmöglich getauscht werden.

6.5.3. oszillierende chemische Reaktionen



BELOUSOV-ZHABOTINSKY-Reaktion



HMal ... Malonsäure; HBrMal ... Brommalonsäure

Stamm-Lösungen für Experiment:

0,5 M Natriumbromat-Lösung (NaBrO₃: brandfördernd)

1,5 M Malonsäure-Lösung (HMal: reizend)

5 M Schwefelsäure (halbkonzentriert) (H₂SO₄:

0,3 M Natriumbromid

0,01 M Ferroin-Lösung

!Achtung! freierdendes Brom (Br₂: ätzend und giftig → Abzug)

!Entsorgung! Behälter für anorganische Abfälle

Experiment 1 (räumliche Oszillation)

in einen verschließbaren ERLLENMEYER-Kolben 15 ml Bromat-Lösung, 3 ml Malonsäure-Lösung, 2 ml Schwefelsäure und 5 ml Bromid-Lösung geben; Kolben verschließen und so lange schütteln / rühren (Magnetrührer) bis Brom-Farbe verschwindet

nun 5 ml Ferroin-Lösung dazu geben

in eine PETRI-Schale 2 bis 3 mm hoch einfüllen und ruhig (weich / abgefedert (z.B. Kork od. Schaumstoff)) abstellen

beobachten / (ev. filmen)

Experiment 2 (zeitliche Oszillation)

in einen verschließbaren ERLLENMEYER-Kolben 8 ml Bromat-Lösung, 10 ml Malonsäure-Lösung, 10 ml Schwefelsäure, 7 ml Wasser und 4 ml Bromid-Lösung geben; Kolben verschließen und solange rühren (Magnetrührer) bis Brom-Farbe verschwindet

nun 1 ml Ferroin-Lösung dazu geben (weiter rühren lassen)

beobachten / (ev. filmen) (läuft meist mehrere Stunden!)

mathematisches Modell (KRIEGER 2001)

$$\frac{\Delta X}{\Delta t} = k_1 AY + k_2 AX - k_3 XY - 2k_4 X^2$$

$$\frac{\Delta X}{\Delta t} = -k_1 AY - k_3 XY + \frac{f}{2} k_5 BZ$$

$$\frac{dz}{dt} = 2k_2 AX - k_5 BZ$$

A
B
X
Y
Z
t
k₁ ...
k₂ ...
k₃ ...
k₄ ...
k₅ ...
f

BRIGGS-RAUSCHER-Reaktion

BRAY-LIEBHAFSKY-Reaktion

7. Nachweis-Reaktionen



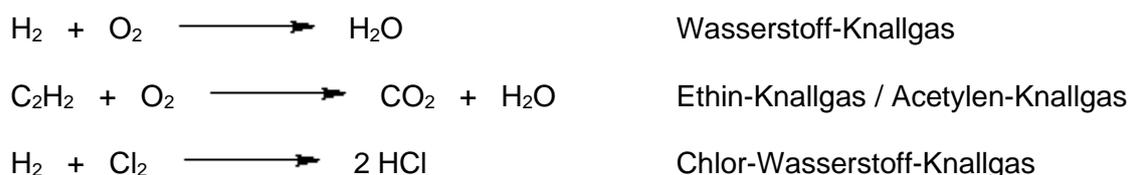
Nachweis-Reaktionen sind kein klassischer Reaktions-Typ, sondern eine Sammlung von chemischen Reaktionen, die für bestimmte Elemente oder Stoffgruppen charakteristisch sind.

In der Chemie stehen wir sehr häufig vor dem Problem, dass wir den Inhalt von Stoff-Proben wissen müssen oder wollen. Die moderne Apparate-Chemie mit ihren Chromatographen und Spektrometern bieten natürlich super Möglichkeiten, fast jeden Stoff oder jedes Element noch im pg-Bereich zu erfassen. Das hat nur einen wesentlichen Nachteil, man kann die Geräte kaum bezahlen. Für die Schulchemie sind sie also kaum erreichbar. Die Chemiker hatten solche Geräte ja auch nicht immer. Früher – und so tun wir es im Wesentlichen auch in der Schulchemie – schöpft man aus dem Wissen der vielen Reaktionen.

Für Nachweise nutzt man besonders Reaktionen, bei denen es zu Farb-Veränderungen kommt, oder solche die mit Niederschlägen (Absetzungen) einhergehen.

Welches konkretes Reaktions-Prinzip hinter einer Nachweis-Reaktion steckt, ist nur für den Profi wichtig. Natürlich sind Kenntnisse darüber auch für den einfachen Anwender interessant, besonders dann, wenn es darum geht, die Zuverlässigkeit eines Nachweises zu bewerten.

Von den Nachweisen muss man die Hinweis-Reaktionen unterscheiden. Sie sind gar nicht so eindeutig, wie es uns suggeriert wird. Der Klassiker ist die Knallgas-Probe, die uns Wasserstoff anzeigen soll. Das Problem ist nur mit Luft oder Sauerstoff bilden auch noch andere Gase explosive Gemische und die Gemische sind i.A. auch nur in bestimmten Verhältnissen so reaktiv. Außerdem gibt es auch andere explosive Gas-Mischungen.



Die Knallgas-Probe ist also nur ein **Hinweis** auf Wasserstoff, der es im Ausschluß-Verfahren vielleicht als einziger sein kann, aber eben nicht muß.

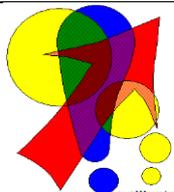
Definition(en): Nachweis / Nachweis-Reaktion

Ein Nachweis / Eine Nachweis-Reaktion ist eine chemische Reaktion oder ein System von Reaktionen, die einen sicheren Rückschluß auf einen (nachzuweisenden) Reaktions-Partner / Stoff zulässt.

Definition(en): Hinweis / Hinweis-Reaktion

Ein Hinweis / Eine Hinweis-Reaktion ist eine chemische Reaktion oder ein System von Reaktionen, die einen wahrscheinlichen (aber nicht sicheren!) Rückschluß auf einen (zu prüfenden) Reaktions-Partner / Stoff zulässt.

7.1. einfache Stoff-Nachweise



Anmerkungen zu Nachweis-Schemata:

Die Schemata geben nur den groben Verlauf wieder. Im Normalfall kann der Versuch so z.B. in einem Reagenzglas (RG) durchgeführt werden. Je nach Bundesland / Land sind einzelne Experimente nicht oder nur als Lehrer-Demonstration zugelassen!

Die Gefahren-Symbole sind hier nicht angegeben. Achten Sie auf die Etiketten der Chemikalien-Fläschchen!

Die Nachweis-Schemata lassen sich auch gut für die Formulierung der "experimentell zu prüfenden Hypothese" innerhalb der experimentellen Methode verwenden.

Allgemeines Schema:

WENN Vorgang mit Bedingungen + Beobachtung(en), DANN positives Ergebnis, SONST negatives Ergebnis.

WENN die Probe mit dem Nachweismittel unter den angegebenen Bedingungen behandelt wird UND eine vorgegebene / charakteristische Beobachtung eintritt, DANN ist dies der (sehr wahrscheinliche) (positive) Nachweis für einen Stoff / eine Stoff-Gruppe / ein Ion / ..., SONST ist der Nachweis als negativ anzusehen.

Nachweis von Sulfat-Ionen:



	Bedingungen	Nachweismittel	Beobachtungen	Ergebnis
Proben-Lsg. +	ev. leicht mit Salzsäure ansäuern	Bariumchlorid-Lösung (es reichen oft wenige Tropfen) farblos	weißer Niederschlag	Sulfat-Ionen
			anders	wahrscheinlich keine Sulfat-Ionen



Beispiel zum obigen Nachweis:

Wenn in einer leicht angesäuerten Proben-Lösung nach der Zugabe von einigen Tropfen Bariumchlorid-Lösung ein weißer Niederschlag auftritt, dann sind Sulfat-Ionen vorhanden, sonst sind wahrscheinlich keine Sulfat-Ionen vorhanden.

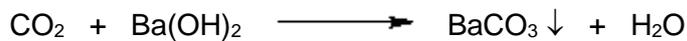
7.1.1. klassische Stoff-Nachweise



Nachweis von Kohlenstoffdioxid:

CO₂

	Nachweismittel	Bedingungen	Beobachtungen	Ergebnis
Gas-Probe einleiten in...	Bariumhydroxid-Lösung (Barytwasser)		weißer Niederschlag	Carbonat-Ionen
	<i>farblos</i>			
	(ersatzweise: Calciumhydroxid-Lösung (Kalk-Wasser))		anders	wahrscheinlich keine Carbonat-Ionen



Nachweis von Sauerstoff (Glimmspan-Probe):

O₂

	Nachweismittel	Bedingungen	Beobachtungen	Ergebnis
Gas-Probe	glimmender Holzspan	Span in Gasprobe tauchen	Aufflammen	Sauerstoff
			anders	wahrscheinlich kein Sauerstoff

Hinweis auf (Nachweis von) Wasserstoff (Knallgas-Probe):

H₂

	Nachweismittel	Bedingungen	Beobachtungen	Ergebnis
Gas-Probe	brennender Holzspan	Span in Gasprobe tauchen	Abbrennen mit bläulicher Flamme	Wasserstoff
			Pfeifendes Geräusch od. Explosion	Knallgas-Gemisch wahrscheinlich Wasserstoff
	ersatzweise: andere Zündquelle		anders	wahrscheinlich kein Wasserstoff

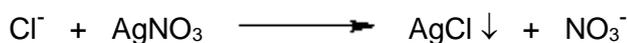


7.2. einfache Ionen-Nachweise

Nachweis von Chlorid-Ionen:

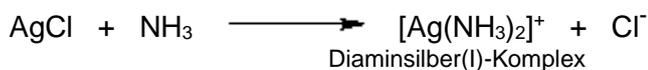
Cl⁻

	Nachweismittel	Bedingungen	Beobachtungen	Ergebnis
Proben-Lsg. +	Silbernitrat-Lösung (es reichen oft wenige Tropfen)		weißer Niederschlag	Chlorid-Ionen
	farblos (leicht gräulich)		weiß-gelblicher Niederschlag	Bromid-Ionen
			gelblicher Niederschlag	Iodid-Ionen
			anders (keine Farbveränderung)	kein Halogenid-Ion



... + Absicherung des Nachweises:

	Nachweismittel	Bedingungen	Beobachtungen	Ergebnis
Niederschlag +	Ammoniak-Lösung ()		Auflösung des Niederschlags	Chlorid-Ionen
	farblos		anders	keine Chlorid-Ionen



Nachweis von Sulfat-Ionen:

SO₄²⁻

	Nachweismittel	Bedingungen	Beobachtungen	Ergebnis
Proben-Lsg. +	Bariumchlorid-Lösung (es reichen oft wenige Tropfen)		weißer Niederschlag	Sulfat-Ionen
	farblos		anders	wahrscheinlich keine Sulfat-Ionen



Nachweis von Carbonat-Ionen:



	Nachweismittel	Bedingungen	Beobachtungen	Ergebnis
Proben- Lsg. +	Bariumhydroxid- Lösung (Barytwasser) (es reichen oft wenige Tropfen)		weißer Niederschlag	Carbonat-Ionen
	farblos (ersatzweise: Calciumhydroxid-Lösung (Kalk- Wasser))		anders	wahrscheinlich keine Carbonat-Ionen



Nachweis von Calcium-Ionen:



	Nachweismittel	Bedingungen	Beobachtungen	Ergebnis
Proben- Lsg. +	Natrium- od. Kali- umsulfat-Lösung (es reichen oft wenige Tropfen)		weißer Niederschlag	Calcium-Ionen
	farblos (ersatzweise: andere Sulfat-Lösung od. verd. Schwefel- säure)		anders	wahrscheinlich keine Calcium-Ionen



weitere Ionen-Nachweise:

https://www.chemie.de/lexikon/Nachweise_f%C3%BCr_Anionen.html#Carbonat-Anionen

7.3. Trennungs-Gänge



nachzuweisendes Ion	Fäll-Mittel / Trenn-Mittel					
	+ HCl	+ H ₂ S	+ NH ₄ OH	+ (NH) ₂ S	+ (NH ₄) ₂ CO ₃	
Ag ⁺	AgCl					
Hg ₂ ²⁺	Hg ₂ Cl ₂					
Pb ²⁺	PbCl ₂					
Hg ²⁺		HgS			nicht mehr möglich, da schon ausgefällt	
Cu ²⁺		CuS				
Cd ²⁺		CdS				
Bi ³⁺		Bi ₂ S ₃				
As ³⁺		As ₂ S ₃				
Sb ³⁺		Sb ₂ S ₃				
Sn ²⁺		SnS				
Fe ³⁺			Fe(OH) ₃			
Cr ³⁺	löslich		Cr(OH) ₃			
Al ³⁺			Al(OH) ₃			
Mn ²⁺				MnS		
Zn ²⁺		löslich		ZnS		
Co ²⁺				CoS		
Ni ²⁺				NiS		
Ba ²⁺					BaCO ₃	
Sr ²⁺			löslich		SrCO ₃	
Ca ²⁺					CaCO ₃	
Na ⁺						Na ⁺
K ⁺				löslich	löslich	K ⁺
Mg ²⁺						Mg ²⁺

Salzsäure-Gruppe

schwer-lösliche Chloride

Schwefelwasserstoff-Gruppe

in mineral-saurer Lösung schwer-lösliche Sulfide (pK_L>25)

Ammoniak-Gruppe

Hydroxide von drei-wertigen Metall-Ionen, die in Gegenwart von Ammoniumchlorid ausfallen (pK_L>30)

Ammoniumsulfid-Gruppe

schwer-lösliche Sulfide (pK_L<25); Fällung in ammoniakalischer Lösung

Ammoniumcarbonat-Gruppe

Erdalkali-Metall (außer Magnesium)

Rest-Gruppe

Alkali-Metalle und Magnesium

7.4. Nachweise für Stoffgruppen



Diese Nachweise spielen vor allem in der organischen Chemie eine Rolle.

siehe dazu auch im Skript  [Organische Chemie](#)

7.5. Nachweise für Lebensmittel-Bestandteile



7.5.1. Wasser

Nachweis von Wasser mit Cobaltchlorid-Papier:

	Nachweismittel	Bedingungen	Beobachtungen	Ergebnis
Probe +	Cobaltchlorid-papier		bläuliche Verfärbung	Wasser vorhanden
(auftropfen oder zerdrücken)	(leicht rosa)		andere oder keine Veränderung	<u>kein</u> Wasser vorhanden

7.5.2. Fette / Lipide

Nachweis von Fett mit der Fettfleck-Probe:

	Nachweismittel	Bedingungen	Beobachtungen	Ergebnis
Probe +	Filterpapier	<i>Abtrocknen eines Wasserfleckes abwarten</i>	bleibender, durchscheinender Fleck	wahrscheinlich Fett vorhanden
(auftropfen oder zerdrücken)	(weiß, undurchsichtig)	<i>(entsp. Blindprobe)</i>	anderer Fleck	<u>kein</u> Fett vorhanden

Nachweis von Fett mit Sudan-III-Lösung:

	Nachweismittel	Bedingungen	Beobachtungen	Ergebnis
Probe +	Spatelspitze Sudan-III-Pulver (od. 3 Tr. Sudan-III-Lsg.)		Orange- bis Rotfärbung (des Probenmaterials)	Fett
	rot (rot orange (alkoh. Lsg.))		anders (keine Farbannahme)	kein Fett

Nachweis von Fett mit Carotin (Paprika-Pulver):

	Nachweismittel	Bedingungen	Beobachtungen	Ergebnis
Probe +	Spatelspitze Paprika-Pulver		Orange- bis Rotfärbung (des Probenmaterials)	Fett
	<i>(dunkelrot, braun)</i>		anders	kein Fett

7.5.3. Kohlenhydrate / Zucker / Stärke / Saccharide

Nachweis von (reduzierenden) Kohlenhydraten durch die FEHLINGSche Probe:

	Nachweismittel	Bedingungen	Beobachtungen	Ergebnis
Probe +	FEHLINGSche Lösungen I und II im Verhältnis 1:1 mischen und zusetzen	<i>leicht erwärmen</i>	Ziegelrotfärbung (Orange-, Gelb- bis Grünfärbung)	reduzierender Stoff z.B.: Aldehyd wahrscheinlich Glucose od.ä. KH
	<i>(blau)</i>		Farbe unverändert	keine reduzierenden Substanzen vorhanden

Nachweis von (reduzierenden) Kohlenhydraten durch die TOLLENS-Probe:

	Nachweismittel	Bedingungen	Beobachtungen	Ergebnis
Probe +	mit Ammoniak frisch basisch gemachte Silbernitrat-Lösung versetzen	<i>leicht erwärmen</i>	Silberspiegel (selten grauer Niederschlag)	reduzierender Stoff z.B.: Aldehyd wahrscheinlich Glucose od.ä. KH
	<i>(farblos – leicht milchig)</i>		Farbe unverändert	keine reduzierenden Substanzen vorhanden

Nachweis von Traubenzucker mit Teststreifen (GOD-Test, Glucotest):

	Nachweismittel	Bedingungen	Beobachtungen	Ergebnis
flüssige Probe +	GOD-Teststreifen	<i>(siehe Packung)</i>	Verfärbung entsprechend Skala	Traubenzucker
			Farbe unverändert oder anders	kein Traubenzucker

Nachweis von Stärke mit LUGOLScher Lösung (Iod-Kaliumiodid-Lösung):

	Nachweismittel	Bedingungen	Beobachtungen	Ergebnis
Probe +	einige Tropfen LUGOLSche Lösung <i>(hellgelb bis leicht bräunlich)</i>	<i>(Zimmertemperatur)</i>	Blaufärbung (ev. Schwarz)	Stärke (Amylose)
			Violettärbung	Stärke (Amylopektin)
			Rotfärbung	Stärke (Glykogen)
			anderes	keine Stärke

Nachweis von Zellulose mit Chlor-Zink-Iod-Lösung:

	Nachweismittel	Bedingungen	Beobachtungen	Ergebnis
Probe +	einige Tropfen Chlor-Zink-Iod-Lösung <i>()</i>	<i>(Zimmertemperatur)</i>	Gelbfärbung (ev. Braunfärbung)	lignifizierte od. suberinisierte Cellulose (z.B. verholzte Zellwände)
			Blaufärbung	Cellulose
			Violettärbung	Cellulose (z.B. primäre Zellwand)
			anderes	keine Cellulose

7.5.4. Aminosäuren / Proteine / Eiweiße

Hinweis auf Eiweiß mittels Denaturierung:

	Nachweismittel	Bedingungen	Beobachtungen	Ergebnis
flüssige Probe + (Lösung)		<i>leicht erwärmen</i> (oder andere denaturierende Zugaben (konz. Ethanol, konz. Säure oder Base))	Verfestigung Weiß-Färbung Ausfällung	wahrscheinlich Eiweiß
			anderes	wahrscheinlich kein Eiweiß

Probe auf Eiweiß mit Xanthoprotein-Reaktion:

	Nachweismittel	Bedingungen	Beobachtungen	Ergebnis
Probe +	konzentrierte (ev. verdünnt auf 24%ig) Salpetersäure <i>(farblos)</i>	<i>leicht erwärmen</i>	Gelbfärbung Ausflockung	Eiweiß
			anderes	wahrscheinlich kein Eiweiß

Probe auf Eiweiß mittels Biuret-Reaktion:

	Nachweismittel	Bedingungen	Beobachtungen	Ergebnis
Probe +	gleiche Menge 10%ige Natronlauge zusetzen + einige Tropfen 10%ige Kupfersulfat-Lösung <i>(hellblau)</i>	<i>leicht erwärmen</i>	Violett-färbung	Eiweiß
			anderes	kein Eiweiß

Probe auf Eiweiß mittels Ninhydrin:

	Nachweismittel	Bedingungen	Beobachtungen	Ergebnis
Probe +	mit Ninhydrin-Lösung versetzen oder besprühen <i>(farblos)</i>	<i>leicht erwärmen trocknen</i>	Violett-färbung	Eiweiß
			anderes	kein Eiweiß

7.6. Nachweise spezieller funktioneller oder Struktur- bildender Gruppen



Nachweis von Doppelbindungen mit Brom-Wasser (semiquantitativ):

	Nachweismittel	Bedingungen	Beobachtungen	Ergebnis
Probe +	Brom-Wasser (tropfenweise) <i>(braun)</i>	schütteln (Tropfen zählen)	Entfärbung	Doppelbindung
			anders	keine Doppelbindungen

Wiederholungs-Aufgaben (z.B. zur Vorbereitung auf eine Klausur):

1. Stellen Sie Reaktionsgleichungen zu den folgenden Reaktionen auf! Fehlende Ausgangsstoffe oder Reaktionsprodukte ermitteln Sie dabei eigenständig!

- a) Zink mit Salzsäure
- b) Kupferoxid mit verdünnter Schwefelsäure zu Kupfersulfat
- c) Natriumcarbonat + Salzsäure \longrightarrow Natriumchlorid + Kohlendioxid + Wasser
- d) Natrium mit Sauerstoff zu Natriumoxid
- e) Eisen + Chlor \longrightarrow Eisen(II)-chlorid
- f) Verbrennung von Schwefel an der Luft zu Schwefeldioxid
- g) Kalium + Chlor \longrightarrow Kaliumchlorid
- h) Lösung von Natriumoxid in Wasser unter Bildung von Natriumhydroxid
- i) Kupfersulfid + Sauerstoff \longrightarrow Kupfer(I)-oxid + Schwefeldioxid
- j) Natrium in Wasser
- k) Verbrennung von Schwefeldioxid in Sauerstoff zu Schwefeltrioxid
- l) Calciumhydroxid mit Kohlendioxid zu Calciumcarbonat
- m) Lösung von Schwefeldioxid in Wasser unter Bildung von schwefliger Säure
- n) Phosphortrichlorid mit Wasser unter Bildung von Diphosphortrioxid und Salzsäure
- o) Silbernitrat-Lösung + Blei(IV)-chlorid \longrightarrow Silbernitrat + Blei(IV)-nitrat
- p) Calcium + Salzsäure \longrightarrow Calciumchlorid + Wasserstoff
- q) Verbrennung von Eisen in Chlor
- r) Neutralisation von Natriumhydroxid mit Salzsäure
- s) Zink mit Silbernitrat-Lösung
- t) Stickstoff(mon)oxid mit Sauerstoff \longrightarrow Stickstoffdioxid
- u) Neutralisation von Calciumhydroxid mit Phosphorsäure
- v) Umsetzung von Kohlenmonoxid mit Sauerstoff
- x) Aluminium + Eisen(II,III)-oxid \longrightarrow Eisen + Aluminiumoxid
- y) Mangan + Schwefelsäure \longrightarrow Mangan(III)-sulfat + Wasserstoff
- z) Magnesiumhydroxid mit Bromwasserstoffsäure

2. Ermitteln Sie, um welche Reaktions-Art es sich bei jeder Reaktion (von 1.) handelt! Begründen Sie Ihre Meinung!

3. Vergleichen Sie Säure-Base-Reaktionen nach BROENSTED mit Redox-Reaktionen in einer geeigneten Tabelle!

x. Vergleichen Sie die Säure-Base-Reaktionen nach ARRHENIUS und BROENSTED jeweils anhand von einer Säure und einer Base! Gehen Sie auf die damit verbundenen Begriffe ein!

x. Bei der autokatalytischen Oxidation von Oxalsäure mit Kaliumpermanganat im schwefelsauren Milieu wurden folgende Zeiten bis zur vollständigen Entfärbung gemessen.

Reagenzglas	1	2	3	4	5	6
Volumen Katalysator (Mangan(II)-sulfat) [ml]	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
Zeit [s]	69	32	24	21	19	17

a) Stellen Sie die Gleichungen für die Oxidation, Reduktion sowie die gesamte Redox-Reaktion auf!

b) Erstellen Sie ein geeignetes Diagramm für die Messwerte!

c) Interpretieren Sie das Diagramm!

d) Mit welcher Zeit muss man rechnen, wenn 0,6 bzw. 0,05 ml der Mangan(II)-Salz-Lösung verwendet werden? Begründen Sie Ihre Vermutungen!

x.

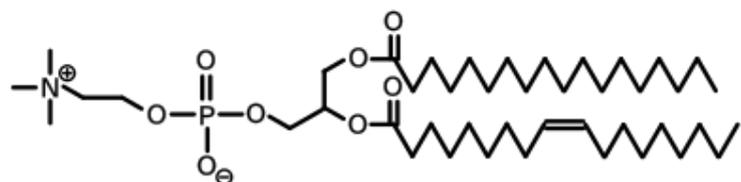
x. Übernehmen Sie folgende Tabelle und vergleichen Sie darin Säure-Base und Redox-Reaktionen!

Kriterium Merkmal	Säure-Base- Reaktion	Redox-Reaktion	Beurteilung im Vergleich
grundlegendes Prinzip			
Übertragung von ...			
Donator-Funktion / -Reaktion			
Akzeptor-Funktion / -Reaktion			
korrespondierendes Paar			
Funktions- / Reaktions- Schema (für beide korresp. Paare)			
Stoff / Teilchen mit Dona- tor- und Akzeptor- Funktion			
Disproportionierung			
Berechnungs-Größe für die Stärke / das Potential von Donator und Akzep- tor			
Ordnung / Übersicht der Potentiale / Stärken			
Konzentrations- Abhängigkeit des Potent- ial's / der Stärke (Puffe- rung)			
Temperatur-Abhängigkeit des Potential's / der Stär- ke			
ev. weitere Gemeinsam- keiten			

komplexe Aufgaben:

1. In den Molekülen verschiedener (festen) Fette kommen unterschiedliche Fettsäuren vor. So findet man die Palmitinsäure (Hexadecansäure) und Stearinsäure (Octadecansäure) in Schweine-Schmalz. Die Ölsäure (Octadec-9-ensäure) kommt sowohl im Schweine- als auch im Butter-Schmalz vor. Butter-Schmalz enthält auch die Fettsäuren Myristinsäure (Tetradecansäure) und Buttersäure (Butansäure).
 - a) Geben Sie für jeweils ein Molekül des Butter- und des Schweine-Schmalzes eine Struktur-Formel an!
 - b) Geben Sie zur Struktur-Formel des Butter-Schmalzes (von 1a) eine isomere Struktur an!
 - c) Für die oben genannten Fette hat ein Laborant die Siedepunkte 36 und 40 °C ermittelt. Leider hat er die Proben nicht gekennzeichnet. Wie würden Sie die Siedepunkte den Fetten zuordnen? Begründen Sie!
 - d) Fette Öle sind chemisch gesehen, den festen Fetten sehr ähnlich. Erläutern Sie die Unterschiede und die sich dadurch verändernden physikalischen Eigenschaften!
 - e) Die Natrium- bzw. Kalium-Salze der Fettsäuren (auch Seifen genannt) lösen sich deutlich besser in Wasser als die reinen Fettsäuren. Erklären Sie diesen Sachverhalt!
 - f) Stellen Sie eine oder mehrere Reaktions-Gleichungen für die Reaktion eines Triglycerid's (z.B. Tristearin) mit konzentrierter Natriumhydroxid-Lösung auf! Kennzeichnen Sie den Reaktions-Typ!
 - g) Im Labor wurde für das Tristearin ein Brennwert von 40,2 kJ/g ermittelt. Berechnen Sie die molare Verbrennungs-Enthalpie!
 - h) Versucht man ein pflanzliches Öl mit Wasser zu mischen oder ineinander zu lösen, dann gelingt das nicht. Begründen Sie, warum dies nicht gelingen kann!
 - i) Werden Öl und Wasser länger kräftig geschüttelt, dann entsteht ein trübes Gemisch, welches eine gewisse Zeit beständig ist, aber dann nach und nach wieder in seine ursprünglichen Bestandteile zerfällt. Erläutern Sie die Vorgänge unter Benutzung der Fachbegriffe!
2. Lecithin ist ein Phospholipid, das besonders in Zell-Membranen vorkommt. Hier fungiert es als Kit-Substanz zwischen den verschiedenen Membran-Bestandteilen. Entdeckt wurde Lecithin zuerst in Eigelb und Hirnmasse. Heute gewinnt man es vorrangig aus Soja-Öl. Das Molekül besteht aus mehreren Bausteinen. Dazu gehören neben zwei Fettsäuren das Glycerol (Glycerin) als zentraler Baustein. Weiterhin findet man Phosphorsäure und Cholin als Stickstoff-haltigen Baustein.

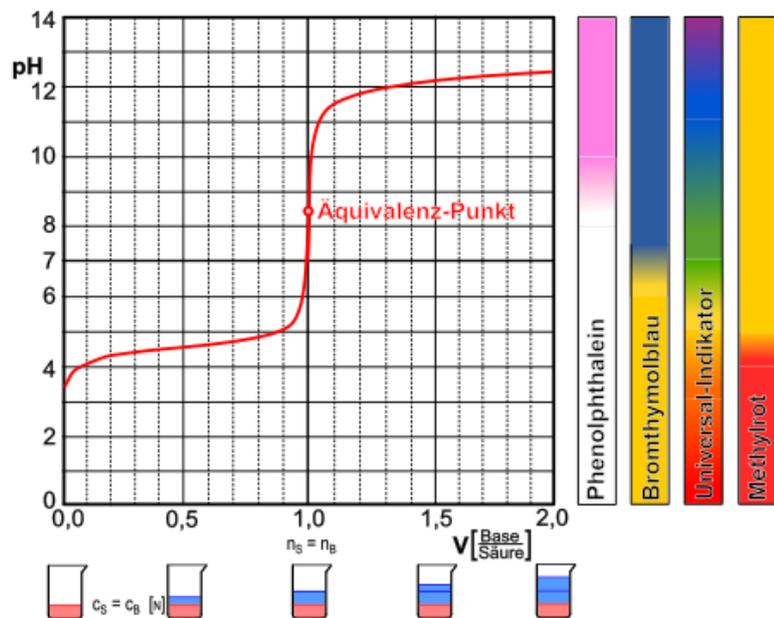
- a) Identifizieren Sie die Molekül-Bausteine in der angezeigten Struktur-Formel!



- b) Stellen Sie die Reaktions-Gleichung für die Reaktion von Glycerol mit Phosphorsäure auf! Bestimmen und begründen Sie den Reaktions-Typ!
- c) In der Lebensmittel-Industrie wird Lecithin häufig als Emulgator (E 322) zugesetzt. Erläutern Sie die Funktion eines Emulgator's! Gehen Sie dabei auf die ursächlichen Struktur-Merkmale und den Begriff Emulsion ein!
- d) Aufgabe für Teilnehmer an Biologie-Kursen:
 In lebenden Zellen kann Lecithin ähnlich wie Fette zur Energie-Gewinnung genutzt werden. Dabei werden die Fettsäuren in Essigsäure-Reste zerlegt (Ac-CoA) und in den Citrat-Cyclus eingeschleust. Das Phospho-Glycerol wird umgewandelt als aktivierte Triose in der Glycolyse zerlegt. Das Cholin selbst wird nicht direkt zur Energie-Gewinnung genutzt. Bestimmen Sie die Anzahl an ATP-Äquivalenten (ATP + GTP), die bei der Zerlegung eines Lecithin-Molekül's entstehen!
- e) Im Labor kann Lecithin auch direkt verbrannt werden. Vereinfacht kann man von einem Diglycerid ausgehen. Berechnen Sie die molare Verbrennungs-Enthalpie, die bei der vollständigen Oxidation des Diglycerid's entsteht!
- f) Die Verbrennung von 2,04 g Lecithin (als Diglycerid betrachtet) wird in einem speziellen Kalorimeter mit einem Wasser-Volumen von einem Liter durchgeführt. Mit welcher Temperatur-Erhöhung muss gerechnet werden?
- g) Welche Menge an Lecithin (als Diglycerid) müsste verbrannt werden, um Wasser im Labor (25 °C) theoretisch zum Sieden zu bringen?

3. Für eine Titration mit geeichten Säure- und Base-Lösungen (jeweils 0,1 mol/l) wurde nebenstehendes Diagramm aufgenommen.

- a) Interpretieren Sie das Diagramm!
- b) Empfehlen Sie dem Laboranten für zukünftige Titrations mit vergleichbaren Säuren und Basen begründet einen geeigneten Indikator!



- c) Aus einer 200 ml-Probe wurden 5 Einzel-Proben a 40 ml gezogen. Bei den Titrations ergaben sich die folgenden Verbräuche an 0,1 N Natriumhydroxid-Lösung:
 1) 22,4 ml 2) 20,1 3) 19,7 ml 4) 20,2 ml 5) 19,2
 Berechnen Sie die Konzentration und die Stoffmenge der Säure in der Probe! (Beachten Sie die üblichen Labor-Vorgehensweisen!)

für die gehobene Anspruchsebene:

x. Für eine allgemeine autokatalytische Reaktion:



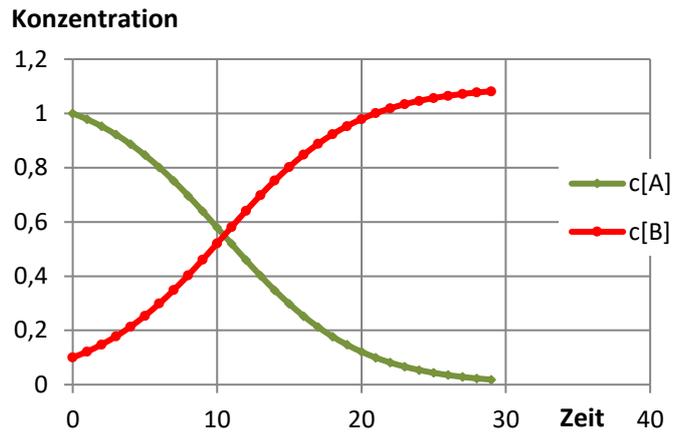
wurde nebenstehendes Diagramm abgeleitet.

a) Interpretieren Sie das Diagramm! Gehen Sie auch auf die zu erwartenden End-Konzentrationen ein!

b) Wie sollten äquivalente Diagramme aussehen, wenn man von 0,5 bzw. 0,2 sowie 0,0 B ausgeht? Begründen Sie Ihre Aussagen!

c) Für den Fall, dass Sie bei a) noch nicht darauf eingegangen sind: Ist eine Konzentration für B über 1 nicht ein Fehler in der Ableitung des Diagramm's? Erläutern Sie Ihre Meinung!

x.



8. Zusammenfassung und Systematisierung zu Reaktionen und Bindungen

Übersichten (zum Ausfüllen)

Bindungs-Art	Metall-Bindung	Atom-Bindung	polare Atom-Bindung	Ionen-Bindung	Komplex-Bindung	Wasserstoff-Brücken-Bindung	VAN DER WAALS-Kräfte	polare Kräfte
Kriterium								
andere Namen (Abk.)			Atom-Bindung mit teilweise Ionen-Charakter	Ionen-Beziehung		(WBB)	(VDWK, VWK)	
Bindungs-Partner	positiv geladene Atom-Rümpfe (Metall-Kationen) und freie bewegliche Elektronen	Atome	Atome (mit unterschiedlicher Elektronegativität)	Kationen und Anionen	Zentral-Teilchen (Atom od. Ion) sowie Liganden	mit polarisierter Bindung gebundener Wasserstoff und ein elektro-affines Atom	unpolare Moleküle oder Atom-Gruppen	polarisierte Atome (ev. auch Ionen)
wirkende Anziehungskräfte	elektro-statisch		elektro-statisch	elektro-statisch			elektro-statisch	elektro-statisch
Bindung repräsentiert durch ...	dynamische, diffuse, elektro-statische Anziehungskräfte	gemeinsame(s) Elektronen-Paar(e)	gemeinsames polarisiertes Elektronen-Paar		(mehrere) räumlich angeordnete gemeinsame Elektronen-Paare			
gebildete Struktur	Metall-Gitter	Atom- / Molekül-Gitter	Molekül-Gitter	Ionen-Gitter	Komplex			

Bindungs-Art	Metall-Bindung	Atom-Bindung	polare Atom-Bindung	Ionen-Bindung	Komplex-Bindung	Wasserstoff-Brücken-Bindung	VAN DER WAALS-Kräfte	polare Kräfte
Kriterium								

Literatur und Quellen:

- /1/ WÜNSCH, Prof. Dr. Karl-Heinz; MIETCHEN, Doz. Dr. Ralf; EHLERS, Dr. Dieter:
Organische Chemie – Grundkurs.- Berlin: Dt. Verl. d. Wissenschaften; 1986; 5. be-
richt. Aufl.
ISSN 0233-0806
- /2/ FITTKAU, Dr. Siegfried:
Organische Chemie.-Jena: G. Fischer Verl.; 1984; 5., überarb. Aufl.
- /3/ BOTSCH, Walter; HÖFLING, Erich; MAUCH, Jürgen:
Chemie ind Versuch, Theorie und Übung.- Frankfurt am Main: Verl. M. Diesterweg;
Aarau, Frankfurt am Main, Salzburg: Verl. Sauerländer; 1984; 2., neubearb. Aufl.
ISBN 3-425-95421-0
ISBN 3-7941-2522-3
- /4/ HÄUSLER, Karl:
Chemie kompakt – Formeln, Regeln, Gesetze.-München: R. Oldenburg Verl.; 1994;
1. Aufl.
ISBN 3-486-88567-7
- /5/ SCHLEIP, Alfred; KÖHLER, Georg:
Fundamentum CHEMIE – Sekundarstufe I – Lehr- und Arbeitsbuch.-Bonn: Ferd.
Dümmlers Verl.; 1994
ISBN 3-427-43101-0
- /6/ LÜTHJE – GALL - REUBER:
Verf.: THOMAS, Dr. Wolfgang; QUANTE, Marion; QUANTE, Uwe; HEFELE, Gerd:
Lehrbuch der Chemie – Organische Chemie.-Frankfurt am Main: Verl. M. Diesterweg;
1983
ISBN 3-425-050496-6
- /7/ WHITE, Emil H.:
Grundlagen der Chemie für Biologen und Mediziner.-Stuttgart: Kosmos – Gesell. d.
Naturfreunde; Franckh'sche Verlagshandlung; 1973.- 3. verbesserte Aufl.
ISBN 3-440-03981-1
- /8/ Chemie – Lehrbuch für Klasse 9
(TEICHMANN, Jochen; OBST, Heinz; ARNDT, Barbara); Hrsg.: TEICHMANN;
Berlin: Volk u. Wissen Verl.; 1980; 11. Aufl.
- /9/ Chemie – Lehrbuch für Klasse 8
(ARNDT, Barbara; LANGE, Peter; OBST, Heinz; TEICHMANN, Jochen);
Berlin: Volk u. Wissen Verl.; 1985; 6. Aufl.
- /10/ Organische Chemie – Lehrbuch für die Oberschule 9. und 10. Klasse
(HRADETZKY, Albert; WOLFFGRAMM, Horst; RENNEBERG, Werner);
Berlin: Volk u. Wissen Verl.; 1967
- /11/ Schüler-DUDEN: Die Chemie
Mannheim: Bibliogr. Inst. & F. A. Brockhaus; überarb. Aufl.
ISBN

-
- /12/ HAFNER, Lutz:
Biochemie – Materialien für den Sekundarbereich II – Chemie.-Hannover: Schroedel Schulbuchverl.; 1993
ISBN 3-507-10604-3
- /13/ HAFNER, Lutz:
Einführung in die Organische Chemie – Unter besonderer Berücksichtigung der Biochemie – Materialien für den Sekundarbereich II – Chemie.-Hannover: Schroedel Schulbuchverl.; 1976; 2. Aufl.
ISBN 3-507-10600-0
- /14/ OEHMICHEN, Jobst:
Chemie für Landwirte.-Alfeld-Hannover: Verl. M. & H. Schaper; 1989.-2. überarb. u. erw. Aufl.
ISBN 3-7944-0147-6
- /15/ ANDERS, A.; DEIBNER, H.; PAAR, F.; SCHWARZER, J.; SINDEL, G.:
Chemie – Fachschule Technik.-Troisdorf: Bildungsverl. EINS (Stam); 1994.-2. Aufl.
ISBN 3-8237-0039-1
- /16/ HACKL, Manfred; VOLKMANN, Hans; ...:
Chemie für Fachoberschulen – Ausgabe B.-Stuttgart, Dresden: Klett Verl. f. Wissen u. Bildung; 1993.-1. Aufl.
ISBN 3-12-804300-0
- /17/ JÄCKL, Manfred; RISCH, Karl (Hrsg.):
Chemie heute – Sekundarbereich II.-Hannover: Schroedel Schulbuchverl.; 1991
ISBN 3-507-10618-3
- /18/ HABERDITZL, W.:
Bausteine der Materie und chemische Bindung.-Berlin: Verl. d. Wiss.; 1972.-Studienbücherei "Ausgewählte Lernabschnitte der Chemie"
- /19/ BLASCHETTE, Armand:
Allgemeine Chemie II – Chemische Reaktionen.- Heidelberg, Wiesbaden: Quelle & Meyer; 1993.-3. durchges. Aufl.
ISBN 3-494-02195-3 (UTB: 3-8252-1713-2)
- /20/ LATSCHA, Hans Peter; MUTZ, Martin:
Chemie der Elemente – Chemie-Basiswissen IV.-Berlin, Heidelberg, Dordrecht, London, New York: Springer Verl.; 2011
ISBN 978-3-642-16914-4
- /21/ KIRSCH, Wolfgang; MANGOLD, Marietta; SCHLACHTER, Brigitte; TSCHIEDEL, Martina:
Abitur clever vorbereitet – Chemie.-Potsdam: Tandem Verl. / BSV.-Schülerhilfe
ISBN 978-3-8427-0361-2
- /22/ ACKERMANN, Gerhard; ...:
Elektrolytgleichgewichte und Elektrochemie (Lehrwerk Chemie Lehrbuch 5).-Leipzig: Dt. Verl. f. Grundstoffindustrie, 1977.-2. durchges. Aufl.
- /23/ SCHWERTLICK, Klaus, ...:
Chemische Kinetik (Lehrwerk Chemie Lehrbuch 6).-Leipzig: Dt. Verl. f. Grundstoffindustrie, 1973.-1. Aufl.

-
- /24/ PSCHEIDL, H.; et.al.:
Allgemeine Chemie – Grundkurs.-Berlin: Dt. Verl. d. Wissenschaften, 1985.-3., be-
richt. Aufl.
- /25/ WAMBACH, Heinz (Hrsg.):
Materialien-Handbuch Kursunterricht Chemie Band 3 – Kinetik – Gleichgewicht –
Massenwirkungsgesetz.-Köln: Aulis Verl. Deubner, 1993
ISBN 3-7614-1486-2
- /26/ SCHWEDT, Georg:
Chemie querbeet – Basisreaktionen mit Alltagsprodukten.-Weinheim: Wiley-VCH
Verl. & Co KGaA, 2011
ISBN 978-3-527-32910-6
- /27/ :

ISBN 978-3-
- /28/ :

ISBN 978-3-

/A/ Wikipedia
<http://de.wikipedia.org>

Die originalen sowie detailliertere bibliographische Angaben zu den meisten Literaturquellen sind im Internet unter <http://dnb.ddb.de> zu finden.

Abbildungen und Skizzen entstammen den folgende ClipArt-Sammlungen:

/A/ 29.000 Mega ClipArts; NBG EDV Handels- und Verlags AG; 1997

/B/

andere Quellen sind direkt angegeben.

Alle anderen Abbildungen sind geistiges Eigentum von:

// lern-soft-projekt: draws (c,p) 1997 – 2025 lsp: dre
für die Verwendung außerhalb dieses Skriptes gilt für sie die Lizenz:



CC-BY-NC-SA



Lizenz-Erklärungen und –Bedingungen: <http://de.creativecommons.org/was-ist-cc/>
andere Verwendungen nur mit schriftlicher Vereinbarung!!!

verwendete freie Software:

Programm	Hersteller:
Inkscape	inkscape.org (www.inkscape.org)
CmapTools	Institute for Human and Maschine Cognition (www.ihmc.us)
ChemSketch	ACD Labs (Advanced Chemistry Development, Inc.) (www.acdlabs.com)

weitere verwendete Software / Apps:

Programm	Hersteller:
chemix.org	Codelite Ltd.

⌘- (c,p)1998 - 2025 lern-soft-projekt: draws ⌘-
⌘- drews@lern-soft-projekt.de ⌘-
⌘- <http://www.lern-soft-projekt.de> ⌘-
⌘- 18069 Rostock; Luise-Otto-Peters-Ring 25 ⌘-
⌘- Tel/AB (0381) 760 12 18 FAX 760 12 11 ⌘-

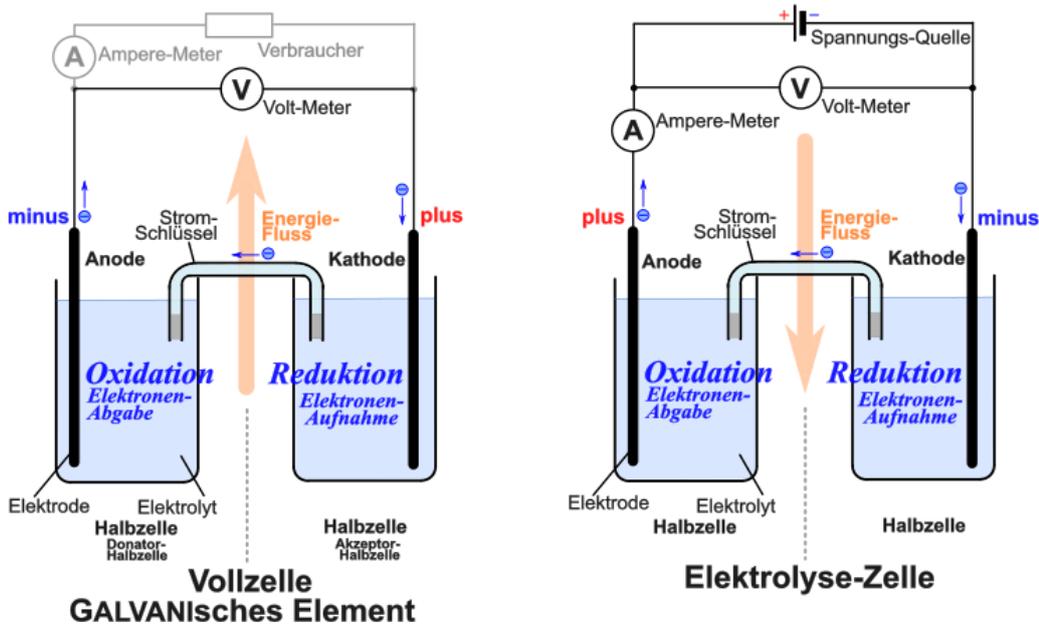
Hilfs-Tabellen, Formeln, Schemata etc. zum Ausdrucken

Säuren / Basen / Salze / Säure-Base-Reaktionen

pK_S	K_S	pK_B	K_B	Stärke der Säure	Stärke der Base	
≤ 0	> 1	≥ 14	$< 10^{-14}$	sehr stark	sehr schwach	
0 – 4	$0 - 10^{-4}$	10 - 14	$10^{-10} - 10^{-14}$	mittelstark	mittelschwach	
4 – 10	$10^{-4} - 10^{-10}$	4 – 10	$10^{-4} - 10^{-10}$	schwach	schwach	
10 – 14	$10^{-10} - 10^{-14}$	0 – 4	$0 - 10^{-4}$	mittelschwach	mittelstark	
≥ 14	$< 10^{-14}$	≤ 0	> 1	sehr schwach	sehr stark	

pH-Wert von Salzen			ursprüngliche Base	
			schwach	stark
			in Salz-Lösung	
ursprüngl. Säure	schwach	in Salz-Lösung	$pH \approx 7$ ($pOH = 14 - pH$)	$pH = \frac{1}{2} \cdot (pK_S[Kat] - \lg c[Kat])$ $\rightarrow pH > 7$
	stark		$pH = \frac{1}{2} \cdot (pK_S[Kat] - \lg c[Kat])$ $\rightarrow pH < 7$	$pH \approx 7$ ($pOH = 14 - pH$)

Redox-Reaktionen



1. FARADAYSches Gesetz	2. FARADAYSches Gesetz
$n \sim Q$ $n \sim I \cdot t$	$\frac{n_1}{n_2} = \frac{z_2}{z_1}$ $n_1 \cdot z_1 = n_2 \cdot z_2$
weitere Formeln	$Q = F \cdot z \cdot n = e \cdot N_A \cdot z \cdot n = I \cdot t$
$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F}$	$Q = \frac{m \cdot z \cdot F}{M}$ $Q = \frac{\Phi \cdot m \cdot z \cdot F}{M}$ $t = \frac{m \cdot z \cdot F}{M \cdot I}$

OHMSches Gesetz	KOHLRAUSCHSches Quadratwurzel-Gesetz
$R = \frac{U}{I}$	$\Lambda = \Lambda_\infty - k \sqrt{c}$
	$\Lambda_{ges} = \Lambda_{Kationen} + \Lambda_{Anionen}$

NERNSTsche Gleichung	
$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{c[OM]}{c[RM]}$	bzw. $E = E^0 + \frac{0,059 V}{z} \cdot \lg \frac{c[OM]}{c[RM]}$; (T = 298 K = 25 °C)
$U = \Delta E = E_{Kat} - E_{Anod}$ geringere höhere Konzentration Konzentration prakt. RM prakt. OM	

Symbole / Größen / Einheiten	
Q ... Ladung [C]	R ... elektrischer Widerstand [Ω] = [V/A]
Q ₁ ... Ladung(-Menge) für ein einwertiges Ion [C]	I ... Stromstärke [A]
n ... Stoffmenge [mol]	t ... Zeit [s] (Elektrolyse-Zeit)
n ₁ ... Stoffmenge [1 mol]	Φ ... Stromausbeute (Anteil des Gesamtstrom's der (direkt / ausschließlich) für die Elektroden-Reaktionen gebraucht wird)
e ... Elementar-Ladung [1,6022 * 10 ⁻¹⁹ C]	Λ ... Leitfähigkeit [S * cm ² / mol]
N _A ... AVOGADRO-Konstante [6,022 * 10 ²³ mol ⁻¹]	Λ_∞ ... Äquivalenz-Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung [S * cm ² / mol]
F ... FARADAY-Konstante [96485 C * mol ⁻¹]	k ... Ladungszahl ??? []
z ... Wertigkeit des Ions bzw. des Redox-Paares	