

6. Salze (starke Säure / starke Base)

z.B. NaCl

In Wasser, pH 7; stets **pH = 7**

(Wenn das benutzte Wasser sauer reagiert, dann pH dieses Wassers.)

Qualitative Argumentation 1: (Betrachtung der Ionen)

NaCl dissoziiert vollständig in Na^+ und Cl^- . Beide Ionen wirken sich nicht auf den pH-Wert aus. Beide können direkt weder H^+ abgeben oder aufnehmen.

"Um die Ecke gedacht":

Die Reaktion der Ionen des Salzes mit Wasser können wir "Hydrolyse" nennen.

⇒ Na^+ kann mit Wasser reagieren: $\text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{NaOH}$. Weil NaOH vollständig dissoziiert, bildet sich daraus wieder Na^+ und OH^- . H^+ und OH^- bilden H_2O . $[\text{H}^+]$ bleibt gleich der vorher im Wasser vorhandenen Konzentration, die durch das Ionenprodukt K_W bestimmt ist.

⇒ Der analoge Zirkelschluss gilt für Cl^- mit der formalen Reaktion $\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCl} + \text{OH}^-$.

➤ Weil die "**Hydrolyse**" bei diesem Typ von Salzen (stark/stark) nichts bewirkt, wird "Hydrolyse" meistens eingeschränkt **definiert**, sie ist nur bei Salzen definiert, bei denen eines der Ionen (oder beide) von einer schwachen Säure/Base kommt. Dort bewirkt dann die **Reaktion mit dem Lösungsmittel Wasser** eine **Änderung des pH-Werts!**

Qualitative Argumentation 2: (Salz aus Reaktion Säure + Base)

NaCl entsteht durch Neutralisation $\text{NaOH} + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$. Die Konzentrationen c_S und c_B sind gleich. (1:1 Reaktion für die Salzbildung) NaOH setzt OH^- frei (gleich c_B , weil starker Elektrolyt) und HCl setzt H^+ frei (gleich c_S). Diese reagieren miteinander unter Bildung von H_2O (neutral).

Mehrwertige Ionen?

● Vorausgesetzt, es gäbe eine zweiwertige starke Base $\text{B}(\text{OH})_2$ und ein Salz BCl_2 davon - dann ist ebenfalls pH = 7.

Nach Argumentation 1 sind B^{2+} und Cl^- ohne Einfluss auf den pH-Wert.

Nach Argumentation 2 würde gelten $\text{B}(\text{OH})_2 + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{BCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$. Wegen der Annahme starker Elektrolyte setzt 1 $\text{B}(\text{OH})_2$ 2 OH^- frei und 2 HCl liefern 2 H^+ . Das liefert 2 H_2O (neutral).

⇒ Chemisch sind mehrwertige Basen aber schwache Elektrolyte, z.B. $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{p}K_B = 2,43$.

● Oft wird für Na_2SO_4 argumentiert, "starke Base / starke Säure - also pH 7". Annähernd ist das erlaubt, genauer ist die Überlegung, dass Schwefelsäure nur in der 1. Dissoziation ein starker Elektrolyt ist.

⇒ Richtig wäre dann die Behandlung als zweiwertige Säure, 1. Dissoziation stark, aber 2. Dissoziation schwach. Damit für Na_2SO_4 , $c = 0,1$, pH = 7,49 ("exakt").

7. Salze (starke Säure / schwache Base)

z.B. NH_4Cl

Nach dem einfachen Prinzip "der stärkere gewinnt" erwarten wir eine saure Lösung! Wie sauer hängt von der Basenstärke ab (pK_B).

7.1 Einwertige Ionen

Qualitative Argumentation 1: (Ionen)

Das Kation NH_4^+ wirkt als Säure. Das Anion Cl^- ist pH-inaktiv. NH_4^+ ist die konjugierte Säure zur Base NH_3 (pK_B). $c(\text{NH}_4^+) = c(\text{NH}_4\text{Cl})$.

Quantitativ dazu: Weil das Problem auf die Behandlung der Säure NH_4^+ zurückgeführt wird, ist die weitere Berechnung ist gleich der von Säuren, Kapitel 3.

Qualitative Argumentation 2: (Neutralisation)

Salzbildung: $\text{NH}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$. Wegen der 1:1 Reaktion $c_S = c_B$. HCl setzt H^+ frei, weil ein starker Elektrolyt mit der Konzentration c_S . NH_3 setzt OH^- frei, $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$. Weil NH_3 ein schwacher Elektrolyt ist, ist $c(\text{OH}^-) < c_B$. Qualitativ reagieren die OH^- mit H^+ zu H_2O . Damit bleibt ein Teil der H^+ unneutralisiert und die Lösung reagiert sauer.

Quantitativ dazu: Zur Berechnung müssen die Gleichgewichte in der Lösung betrachtet werden. Siehe 7.3!

Näherungsformeln:

Nach der Argumentation 1 betrachten wir die Säure NH_4^+ .

Dann gilt für **hohe Konzentrationen**, $c = \text{Salzkonzentration}$

$\text{pH} = 1/2 \cdot \{ \text{pK}_S - \log(c(\text{NH}_4^+)) \}$ und $c(\text{NH}_4^+) = c$, also

◆ **(7-1) $\text{pH} \approx \frac{1}{2} \{ \text{pK}_S - \log(c) \}$** - mit pK_S für das Kation zur Base (z.B. NH_4^+)

oder

◆ **(7-2) $\text{pH} \approx \frac{1}{2} \{ \text{pK}_W - \text{pK}_B - \log(c) \}$** - mit pK_B für die Base (NH_3) zum Kation

Für **niedrige Konzentrationen** gilt entweder

◆ **(7-3) $[\text{H}^+] - K_W / [\text{H}^+] - c_S K_S / \{ K_S + [\text{H}^+] \} = 0 \rightarrow \text{pH}$**

oder **einfacher**, weil nur eine quadratische Gleichung zu lösen ist, zuerst $[\text{H}^+]$ ohne Berücksichtigung der Autoprotolyse des Wassers berechnen und dann 10^{-7} addieren

◆ **(7-4) $[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+] K_S - c_S K_S = 0 / 10^{-7}$ addieren $\rightarrow [\text{H}^+] \rightarrow \text{pH}$**

→ **VERGLEICH**

- Gl. **(7-3)** gilt immer. Die Durchführung ist aber offenkundig sehr umständlich!
- Gl. **(7-1,2)** ist für hohe Konzentrationen, $c > 10 K_B$, sehr gut.
- Gl. **(7-4)** ist für Konzentrationen $< 10^{-3} K_B$ sehr gut, sonst eine gute Näherung.

7.2 Mehrwertige Ionen

Praktisch kommen nur Säuren vor, z.B. H_2SO_4 , die in mindestens einer Dissoziationsstufe schwache Elektrolyte sind. Daher lohnt es sich **nur**, den **Fall hoher Konzentrationen** zu berechnen. Für niedrige Konzentrationen werden alle Gleichgewichte der Säure zum Anion wichtig.

Vorausgesetzt, es gäbe eine starke mehrwertige Säure, wäre die Berechnung einfach. Unter Benutzung der Argumentation 1 ist nur das Kation wichtig. In einem Salz B_nX enthält 1 Salz-molekül n Ionen B^+ und 1 Anion X^n- . Damit ist $c(\text{Kation}) = n \cdot c(\text{Salz}) = n \cdot c$.

◆ $\text{pH} \approx \frac{1}{2} \{ \text{pK}_s - \log(n \cdot c) \}$ oder

◆ $\text{pH} \approx \frac{1}{2} \{ \text{pK}_w - \text{pK}_B - \log(n \cdot c) \}$

Diese Formeln haben keinen praktischen Nutzen, weil mehrwertige Säuren H_nA in mindestens einer Dissoziationsstufe schwach sind.

7.3 Hydrolyse

● Falsche (!) Umsetzung der qualitativen Idee von 7.1, Argumentation 2:

Ein Salz BA mit der Konzentration c liegt vor. Dieses sei aus der Neutralisation der schwachen Base BOH mit der starken Säure HA entstanden. Gleiche Volumina Säure und Base werden zur Bildung des Salzes gemischt. Wenn die Säure und Base jeweils eine Konzentration $2c$ besitzen, entsteht ein Salz mit der Konzentration c .

Die Säure HA erzeugt als starke Säure eine Konzentration $[H^+] = c_1 = c$.

Die schwache Base BOH liefert eine Konzentration $[OH^-] c_2 < c$. (Mit bekannten Formeln können wir c_2 berechnen.) Weil $1 OH^- 1 H^+$ neutralisiert, bleibt eine Konzentration $[H^+] = c_1 - c_2$ übrig.

⇒ Rechenbeispiel:

NH_4Cl , $c = 0,1$ - hergestellt aus gleichen Volumina NH_3 und HCl , jeweils $c = 0,2$.

HCl liefert eine Konzentration $c_1 = 0,1$ an H^+ .

In der Mischung liegt NH_3 mit der Konzentration $0,1$ vor.

Dafür ist $c_2 = [OH^-] = \{ K_B \cdot 0,1 \}^{1/2} = \{ 10^{-4,75} \cdot 0,1 \}^{1/2} \approx 1,33 \cdot 10^{-3}$.

Die OH^- neutralisieren H^+ , und übrig bleibt $[H^+] \approx 0,1 - 1,33 \cdot 10^{-3} = 0,0987$.

Daraus $\text{pH} \approx 1,01$. **Qualitativ richtig, "die Lösung ist sauer", quantitativ völlig falsch!**

("exakt" $\text{pH} = 5,13$)

⇒ Der Fehler ist, dass die Dissoziation von BOH über die Autoprotolyse von H_2O von der Dissoziation von HA beeinflusst wird. Über die Gleichgewichte mit K_w und K_B müssen sich Konzentrationen einstellen, die allen Gleichgewichten genügen!

● Lösung der gekoppelten Gleichgewichte:

Gegeben Salz BA mit $c(BA) = c$. Ausgangspunkt ist eine Lösung, die B^+ und A^- enthält.

(1) $HA \rightarrow H^+ + A^-$ als starker Elektrolyt vollständig dissoziiert

(2) $K_w = [H^+] [OH^-]$ Autoprotolyse von H_2O

(3) $K_B = [B^+] [OH^-] / [BOH]$ schwach dissoziiertes BOH

(4) $BA \rightarrow B^+ + A^-$ vollständig dissoziiertes Salz BA

$[OH^-]$ hat in der Lösung einen bestimmten Wert.

Gleichsetzen von (2) und (3): $[OH^-] = K_w / [H^+] = K_B [BOH] / [B^+]$

Umgestellt:

(5) $K_w / K_B = [BOH] [H^+] / [B^+]$

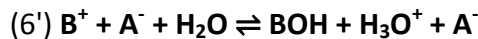
"Idee": Wofür kann dieser Ausdruck auch noch stehen?

Als Gleichgewichtskonstante gilt dies für

(6) $B^+ \rightleftharpoons BOH + H^+$

Oder auch geschrieben: $B^+ + H_2O \rightleftharpoons BOH + H_3O^+$

Eventuell ergänzt mit A^- :



Eine Reaktion des Ions B^+ (oder des dissoziierten Salzes B^+, A^-) mit Wasser.

Das ist die "Hydrolyse" des Salzes!

Die "korrekte" (ohne Näherungen) Lösung benutzt noch zusätzlich

die Stoffbilanz $[B^+] + [BOH] = c$, $[HA] + [A^-] = c$

und die Ladungsbilanz $[B^+] + [H^+] = [A^-] + [OH^-]$

und löst (Rechnerunterstützung!) das Gleichungssystem.

Für **konzentrierte Salzlösungen** sind für (5) **Näherungsformeln** üblich (und sinnvoll).

a) H^+ kann aus der Autoprotolyse des Wassers stammen oder aus der Reaktion (6).

Bei hoher Salzkonzentration überwiegt die Bildung nach (6).

Damit ist $[BOH] \approx [H^+]$, weil B^+ diese beiden Stoffe 1:1 bildet.

b) Das Salz BA dissoziiert vollständig, (4), und eine Konzentration $c(B^+) \approx c$ entsteht. Diese

Konzentration bleibt angenähert auch als Gleichgewichtskonzentration $[B^+]$ erhalten!

Die Reaktion (6) erfolgt nur in sehr geringem Ausmaß.

(Dass dies trotzdem den pH-Wert ändert, kann man sich mit Zahlen verdeutlichen. Wenn von einer Konzentration 0,1 mol/l 0,01% zu H^+ reagiert haben, sind das 10^{-5} mol/l. Weil logarithmiert wird, ist der pH deutlich gegenüber 7 auf 5 abgesunken. Sehr (!) geringe Konzentrationsänderung können also erhebliche (!) pH-Änderungen bewirken. Die Berücksichtigung der Autoprotolyse in der "exakten" Lösung ändert bei mäßig konzentrierten Salzlösungen nichts an dieser Situation.)

Damit vereinfacht sich (5):

$$K_W / K_B = [BOH] [H^+] / [B^+] \rightarrow K_W / K_B \approx [H^+]^2 / c$$

Umgestellt und logarithmiert: $\log([H^+]) = 1/2 \{ \log(K_W) - \log(K_B) + \log(c) \}$

Also: **pH = 1/2 { pK_W - pK_B - log(c) }** ➤ das ist **(7 -2)!**

Nachbemerkung: Gleichung (1) und die Konzentration $[A^-]$ sind für die Herleitung unwichtig, in der "exakten" Lösung werden sie mit berücksichtigt.

Rechenbeispiel: NH_4Cl , $c = 0,1$. "exakte" Lösung: pH = **5,125**

(7-2): $pK_B = 4,75$; **pH = 1/2 { 14 - 4,75 - log(0,1) } = 5,125.**

Die als Näherungen benutzten Annahmen sind voll erfüllt:

a) $[BOH] \approx [H^+]$? $\rightarrow [BOH] = [NH_3] = 7,498 \cdot 10^{-6}$; $[H^+] = 7,499 \cdot 10^{-6}$. ✓

b) $[B^+] \approx c$? $\rightarrow [B^+] = 0,099999$; $c = 0,1$. ✓

Anwendungsbereich der Näherungsformel: Bis zu einer Salzkonzentration ca. $c > 10 K_B$ ist die pH-Berechnung mit der einfachsten Näherungsformel (7-2) auf mindestens 1 Nachkommastelle genau.

8. Salze (schwache Säure / starke Base)

z.B. NaOAc (CH_3COONa)

Nach dem einfachen Prinzip "der stärkere gewinnt" erwarten wir eine basische Lösung!
Wie basisch, hängt von der Säurenstärke ab ($\text{p}K_s$).

Die weitere Argumentation ist identisch zu Kapitel 7 - mit der Ersetzung OH^- für H^+ und Benutzung der jeweils anderen Gleichgewichtskonstanten.

Also nur zusätzlich jeweils als letzter Schritt $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$.

Salz mit der Konzentration c

● Einwertige Säuren/Basen

Bei hohen Konzentrationen

◆ (8-1) $\text{pOH} \approx \frac{1}{2} \{ \text{p}K_B - \log(c) \}$ - mit $\text{p}K_B$ für das Anion zur Säure (z.B. OAc^-)

oder (Vorzeichen: Vorsicht bei der Umformung!)

◆ (8-2) $\text{pH} \approx \frac{1}{2} \{ \text{p}K_W + \text{p}K_S + \log(c) \}$

◆ (8-3) $[\text{OH}^-]^2 + [\text{OH}^-] K_B - c K_B = 0 / 10^{-7}$ addieren $\rightarrow [\text{OH}^-] \rightarrow \text{pOH} \rightarrow \text{pH}$

Bei mehrwertigen Ionen ist nur die Näherung für hohe Konzentrationen sinnvoll:

● Salz $\text{B}X_n$ - 1 Salzmolekül enthält 1 Ion B^{n+} und n Anionen X^- .

(Chemisch sind bei vielen mehrwertigen Ionen B^{n+} die zugeordneten Basen $\text{B}(\text{OH})_n$ schwache Basen. Die Rechnung nach (8-4) ist dann eine, allerdings oft benutzte, Näherung, z.B. für Calciumacetat.)

Damit ist $c(\text{Anion}) = n \cdot c(\text{Salz}) = n \cdot c$.

◆ (8-4) $\text{pOH} \approx \frac{1}{2} \{ \text{p}K_B - \log(n \cdot c) \}$

● Salz B_nX - 1 Salzmolekül enthält n Ionen B^+ und 1 Anion X^{n-} .

Eine gute Näherung ist, dass X^{n-} nur als 1-wertige schwache Base (mit $\text{p}K_B$) reagiert.

(Beispiel: Für Na_2CO_3 wird damit angenommen, dass nur HCO_3^- und CO_3^{2-} vorliegen. In einer Natriumcarbonatlösung, $c = 0,1$, liegt zu 95% CO_3^{2-} und zu 5% HCO_3^- vor. H_2CO_3 ist ca. 10^{-8} . Die Annahme einer einwertigen Base ist voll gültig. Für $\text{p}K_B = 14 - \text{p}K_S$ ist dann $\text{p}K_{S2}$ der korrespondierenden Säure HCO_3^- , also der 2. Dissoziationsstufe der Kohlensäure, einzusetzen.)

Die Näherung ist sinnvoll, wenn K_1 ca. 100-mal größer als K_2 ist.

Damit ist $c(\text{Anion}) = c(\text{Salz}) = c$.

◆ (8-5) $\text{pOH} \approx \frac{1}{2} \{ \text{p}K_B - \log(c) \}$

● Spezialfall B_2X

(Vorher wurde konkrete Zahlen für Na_2CO_3 schon angegeben.)

Wie auch zusätzlich in den Grafiken in Kapitel 4.5 zu sehen, liegen für H_2X bei hohen pH-Werten praktisch nur noch HX^- und X^{2-} vor.

Ein Salz Na_2X kann damit als 1-wertige Base X^{2-} berechnet werden.

Ein Salz NaHX enthält den Ampholyten HX^- . (5-2) gilt (nur) für hohe Konzentrationen, (5-1) immer. Im Ampholyten wird die Säure-Base-Reaktion "nach beiden Seiten" berücksichtigt, und mehr als 3 Teilchensorten liegen für H_2X nicht vor.

● Spezialfall B_3X

(z.B. Phosphorsäure, Grafik in Kapitel 4.5.)

Meistens liegen die pK-Werte genügend weit auseinander, sodass praktisch immer nur 2 Teilchensorten vorliegen. Damit sind die Voraussetzungen hinreichend erfüllt - 1 Nachbar für die Berechnung als Base, und 2 Nachbarn für den Ampholyten.

Na_3X kann als 1-wertige Base X^{3-} berechnet werden.

NaH_2X und Na_2HX können als Ampholyte berechnet werden. Obwohl prinzipiell 4 Teilchensorten möglich sind, sind praktisch immer nur 3 wichtig.

Wie auch zusätzlich in den Grafiken in Kapitel 4.5 zu sehen, liegen für H_2X bei hohen pH-Werten praktisch nur noch HX^- und X^{2-} vor. Ein Salz Na_2X kann damit als 1-wertige Base X^{2-} berechnet werden. Ein Salz $NaHX$ enthält den Ampholyten HX^- . (5-2) gilt (nur) für hohe Konzentrationen, (5-1) immer. Im Ampholyten wird die Säure-Base-Reaktion "nach beiden Seiten" berücksichtigt, und mehr als 3 Teilchensorten liegen für H_2X nicht vor.

● Ein Salz B_mX_n ist nach (8-4) zu berechnen, wenn die dem Kation zugeordnete Base als stark angesehen werden darf.

9. Salze (schwache Säure / schwache Base)

z.B. NH_4OAc (NH_4CH_3COO)

9.1. "Standardformel"

Üblich ist eine Näherungsformel:

◆ (9-1) $pH \approx \frac{1}{2} \cdot \{pK_W + pK_S - pK_B\}$

Diese Näherung ist nur für hohe Konzentrationen gut.

Sie gilt auch nur für **Salze**, die (zumindest formal) aus **einer einwertigen Säure und einer einwertigen Base** zusammengesetzt sind.

Weitere allgemeine Näherungsformeln sind nicht üblich. Mit der "exakten" Lösung wird (selbstverständlich) richtig die Kopplung der verschiedenen Gleichgewichte betrachtet.

9.2. Erweiterte Formel für H_2A und H_3A (Salze aus schwacher Base / schwacher Säure)

Formulierung: Zur leichteren Lesbarkeit wird als Base nicht eine formale Angabe "BOH" sondern konkret NH_3 benutzt.

Mögliche Näherungsformeln: Vorausgesetzt wird stets, dass die mehrwertige Säure als 1-wertige Säure berechnet werden kann. Das ist bei hohen Konzentrationen praktisch immer gültig!

Die Näherungsformel soll nur für hohe Konzentrationen entwickelt werden. Der Beitrag der Autoprotolyse von H_2O wird also nicht zusätzlich berücksichtigt. (Dann verwendet man besser gleich die "exakte" Lösung!)

Zu den Gleichgewichten der Säure kommt jetzt zusätzlich das Gleichgewicht der Base hinzu. Allgemein ist die "exakte" Lösung vorzuziehen. Diese liefert die Konzentrationen aller Teilchensorten, zusätzlich mit Einschluss der Autoprotolyse von H_2O . In Sonderfällen kann - zur Vertiefung des chemischen Verständnisses (!) - eine Näherung angegeben werden, z.B. für $(NH_4)_2A$ oder $(NH_4)_3A$.

Als Vorübung zum Verständnis kann man sich qualitativ überlegen, in welcher Richtung (kleiner/größer) der pH-Wert und die Teilchensorten verschieden sind, wenn ein Ammoniumsalz mit dem entsprechenden Natriumsalz verglichen wird.

Wir betrachten die **formale Säure H₂A** mit **pK_{S1} = 2** und **pK_{S2} = 4,5**. Das Diagramm der Teilchensorten, siehe Kapitel 4.6., zeigt, dass ab pH 7 praktisch nur noch **HA⁻** und **A²⁻** vorliegen.
Wiederholung:

Ein Salz mit einer starken Base, z.B. Na₂A, kann als 1-wertige Base A²⁻ berechnet werden.

Für eine hohe Konzentration c = 0,5 genügt die einfachste Näherung (3-2):

$$\text{pOH} = \frac{1}{2} \cdot (\text{pK}_B - \log(c_B)) = \{ 14 - 4,5 - \log(0,5) \} / 2 = 4,90; \text{pH} = 9,10. \text{ ("exakt" } 9,10)$$

Dies war einfach zu berechnen, weil nur 1 Gleichgewicht A²⁻ + H₂O ⇌ HA⁻ + OH⁻ eine Rolle spielt.

(NH₄)₂A: Im Falle eines Ammoniumsalzes sind aber 2 Gleichgewichte vorhanden, die sich auch noch gegenseitig beeinflussen!

Vorübung: Wie ist **qualitativ** der pH-Wert, **verglichen mit dem Natriumsalz?**

Ein Salz (NH₄)₂A dissoziiert in Wasser völlig in Ionen, NH₄⁺ und A²⁻. Ein Salz Na₂A dissoziiert in Na⁺ und A²⁻. Die formale Reaktion Na⁺ + H₂O → NaOH + H⁺ bewirkt keine Änderung von [H⁺], weil NaOH wieder vollständig dissoziiert. Die formale Reaktion NH₄⁺ + H₂O → NH₃ + H₃O⁺ setzt aber H⁺ frei, weil NH₃ nicht vollständig dissoziiert. Damit wird ein Teil von OH⁻ aus der Hydrolyse von A²⁻, siehe oben, neutralisiert. Die Lösung ist also weniger basisch! Kann die Lösung eventuell sogar sauer sein? Dazu wird die Stärke der Säure/Base halbquantitativ verglichen. A²⁻ ist eine schwache Base mit pK_B = 9,5. NH₄⁺ ist eine schwache Säure mit pK_S = 9,25. Weil die Säurewirkung überwiegt, sollte (NH₄)₂A leicht sauer reagieren! ("exakt" 6,72)

(Herleitung) Näherungsformel für (NH₄)₂A:

Vorbemerkung: Zur "Konzentrationsabhängigkeit" siehe Kapitel 9.3!

Es werden dieselben Ideen wie in der "exakten" Lösung benutzt. Durch Vereinfachungen entsteht aber eine nur quadratische Gleichung.

NH₄⁺ ist 1-wertig: NH₄⁺ ⇌ NH₃ + H⁺ oder NH₄⁺ + H₂O ⇌ NH₃ + H₃O⁺

Dafür:

$$(9-G1) K_{S1} = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \quad \rightarrow \text{Beachten (!): } K_{S1} \text{ gilt für } \text{NH}_4^+$$

A²⁻ wird als 1-wertig angesetzt. A²⁻ + H₂O ⇌ HA⁻ + OH⁻.

Für (die konjugierte Säure) HA⁻:

$$(9-G2) K_{S2} = \frac{[\text{A}^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HA}^-]} \quad \rightarrow \text{Beachten (!): } K_{S2} \text{ gilt für } \text{HA}^-$$

Das Salz enthält nach der Dissoziation die Ionen NH₄⁺ und A²⁻.

Diese können als Säure/Base-Reaktion miteinander reagieren: NH₄⁺ + A²⁻ ⇌ NH₃ + HA⁻.

Aus 1 reagierendem Paar NH₄⁺ / A²⁻ entsteht NH₃ und HA⁻ im Verhältnis 1:1.

Diese Näherung trifft nur bei hohen Konzentrationen zu!

Vor der Einstellung des Gleichgewichts vorhandene Konzentrationen:

$$[\text{NH}_4^+]_0 \text{ und } [\text{A}^{2-}]_0$$

Nach der Einstellung des Gleichgewichts:

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{NH}_4^+]_0 - x \text{ und } [\text{A}^{2-}] = [\text{A}^{2-}]_0 - x$$

$$\text{und: } [\text{NH}_3] = x \text{ und } [\text{HA}^-] = x$$

Eingesetzt:

$$(9-G3) K_{S1} = \frac{x [H^+]}{[NH_4^+]_o - x} \text{ und}$$

$$(9-G4) K_{S2} = \frac{([A^{2-}]_o - x) [H^+]}{x}$$

$[H^+]$ hat als Eigenschaft der Lösung einen bestimmten Wert.

$[H^+]$ in beiden Ausdrücken $K_{S1,2}$ ist also gleich!

x hat einen bestimmten Wert. Die Kopplung der beiden Gleichgewichte ist damit berücksichtigt.

(9-G3) und (9-G4) werden nach $[H^+]$ aufgelöst und gleichgesetzt.

Nach einigen Umformungen entsteht

$$(9-G5) x^2 \{K_{S1} - K_{S2}\} - x \{[NH_4^+]_o + [A^{2-}]_o\} \cdot K_{S1} + K_{S1} [NH_4^+]_o [A^{2-}]_o = 0.$$

Beachten: K_{S1} für Kation, hier NH_4^+ ; K_{S2} für korrespondierende Säure zum Anion, hier HA^- .

Jetzt ist noch die Bilanz der Ionen zu berücksichtigen! 1 $(NH_4)_2A$ enthält 2 NH_4^+ und 1 A^{2-} .

Zahlenwerte: $c = c(\text{Salz}) = 0,5$; $K_1 = 10^{-9,25}$; $K_2 = 10^{-4,5}$; $[NH_4^+]_o = 1$; $[A^{2-}]_o = 0,5$.

Lösung der quadratischen Gleichung: $x = 0,002969$;

durch Einsetzen in (9-G3) oder (9-G4) folgt $[H^+]$ und schließlich $pH = 6,72$. ("exakt" **6,72**).

"Kontrollrechnung" Salz $(NH_4)NaA$, $c = 0,5$. Das ist also ein "gemischtes" Salz mit einer starken und schwachen Base. Die Herleitung der Formel ist (offenkundig) identisch mit $(NH_4)_2A$ bis auf den letzten Schritt! In Bezug auf die Gleichgewichte ändert sich nichts, weil Na^+ keinen Einfluss auf den pH-Wert hat.

Im letzten Schritt ist zu berücksichtigen, dass dieses Salz 1 NH_4^+ enthält: $[NH_4^+]_o = 0,5!$

Damit folgt $x = 0,002100$ und $pH = 6,88$ ("exakt" **6,88**).

Eventuell kürzere Schreibweise gewünscht: Weil $[A^{2-}]_o$ gleich der Konzentration des Salzes c ist und $[NH_4^+]_o$ gleich c oder $2c$, kann man das auch direkt einsetzen. Die Formel wird kürzer, der Rechenaufwand für die Quadratische Gleichung bleibt aber unverändert.

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

c = Konzentration des Salzes; n = Anzahl Ammonium im Salz

→ **Dazu eine Anmerkung in Kapitel 9.4!**

(Herleitung) Näherungsformel für $(NH_4)_3A$:

Die Herleitung ist bis zur Gleichung (9-G5) praktisch identisch.

A^{3-} wird als 1-wertig angesetzt. $A^{3-} + H_2O \rightleftharpoons HA^{2-} + OH^-$.

Für (die konjugierte Säure) HA^{2-} :

$$(9-G6) K_{S3} = \frac{[A^{3-}] [H^+]}{[HA^{2-}]}$$

Es folgen die analogen weiteren Umformungen. Damit:

$$(9-G7) x^2 \{K_{S1} - K_{S3}\} - x \{[NH_4^+]_o + [A^{3-}]_o\} \cdot K_{S1} + K_{S1} [NH_4^+]_o [A^{3-}]_o = 0$$

Als letzter Schritt ist die geänderte Stöchiometrie 1 $(NH_4)_3A$ enthält 3 NH_4^+ zu beachten.

→ **Beachten (!): K_{S1} gilt für NH_4^+ , K_{S3} gilt für HA^{2-}**

Zahlenbeispiele: Siehe Rechnungen bei Phosphorsäure und Citronensäure!

Kürzere Schreibweise: Wie vorher kann direkt $(n+1) \cdot c$ und $n \cdot c^2$ eingesetzt werden.

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

9.3 Keine neue Formel für NH_4A !

Analog zu (9-G3) und (9-G4) ist $K_1 = \frac{x [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]_0 - x}$ und $K_2 = \frac{([\text{A}^-]_0 - x) [\text{H}^+]}{x}$

Für ein Salz NH_4A $[\text{NH}_4^+]_0 = [\text{A}^-]_0 = c = c(\text{Salz})$.

Gleichsetzen von $[\text{H}^+]$ liefert wieder eine (quadratische) Gleichung für x . Durch Einsetzen in K_1 oder K_2 folgt schließlich die Lösung für $[\text{H}^+]$.

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

$$\text{(9-G8) } x^2 \{K_{S1} - K_{S2}\} - 2 \cdot x \cdot c \cdot K_{S1} + K_{S1} \cdot c^2 = 0$$

Zwar ist das Zwischenresultat x abhängig von der Konzentration c , aber beim Einsetzen von x kürzt sich diese Abhängigkeit wieder. H^+ ist unabhängig von der Konzentration c ! Der Vergleich mit der "exakten" Lösung zeigt, dass diese Formeln nur für hohe Konzentrationen brauchbar sind. In den späteren Beispielen wird $c(\text{Salz}) = 0,1$ benutzt.

Für $n = 1$ folgt **(9-G9)** $[\text{H}^+] = - \frac{K_1 \cdot (K_2 - \sqrt{K_1 K_2})}{K_1 - \sqrt{K_1 K_2}}$ K_1 für NH_4^+ , K_2 für HA

{Für $n = 2, 3$ auch Ausdrücke, die ebenfalls nur K_1 und K_2 enthalten, also **auch keine Konzentrationsabhängigkeit für $[\text{H}^+]$** ergeben.

$$\text{(9-G9b) } n = 2: [\text{H}^+] = \frac{K_1 \cdot (K_1 - 4 \cdot K_2 + Z)}{3 \cdot K_1 - Z} \text{ mit } Z = \sqrt{K_1 \cdot (K_1 + 8 \cdot K_2)} \quad K_2 \text{ für } \text{HA}^- \text{ (!)}$$

$$\text{(9-G9c) } n = 3: [\text{H}^+] = \frac{K_1 \cdot (K_1 - 3 \cdot K_2 + Z)}{2 \cdot K_1 - Z} \text{ mit } Z = \sqrt{K_1 \cdot (K_1 + 3 \cdot K_2)} \quad K_2 \text{ für } \text{HA}^{2-} \text{ (!)}$$

Man könnte die Formeln (9-G9*) anstelle von (9-2) und (9-3) verwenden, weil damit direkt $[\text{H}^+]$ erhalten wird. Der hier gewählte Umweg über x hat den Vorteil, dass die (einfachere) Herleitung auch noch nachvollziehbar ist.

Für $n = 1$ ist $K_1 \cdot K_2 = [\text{H}^+]^2$ - was direkt der vorigen Näherungsformel (9-1) entspricht.

{(9-G9) mit $K_1 + \sqrt{K_1 K_2}$ erweitern und umformen.}

(9-G9) ist also nur eine umständliche Schreibweise der äquivalenten Formel **(9-1)**!

Es gibt für NH_4A keine andere Näherungsformel als (9-1)!

Ein anderer Weg ist in der rechnerischen Durchführung noch näher an der "exakten" Lösung. 2 Gleichgewichte, 2 Massenbilanzen, 1 Ladungsbilanz und dann die Lösung der gekoppelten Gleichungen. Das liefert dann für NH_4A direkt $[\text{H}^+]^2 - K_1 \cdot K_2 = 0$, also auch wieder (9-1).

9.4. Gibt es eine "bessere" Näherungs-Formel als (9-2)? {gezeigt am Beispiel $(\text{NH}_4)_2\text{A}$ }

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

c = Konzentration des Salzes; n = Anzahl Ammonium im Salz

In (9-2) ist die Näherung enthalten, dass für das Salz $(\text{NH}_4)_2\text{A}$ zur 2-wertigen schwachen Säure H_2A nur das 2. Dissoziationsgleichgewicht zwischen A^{2-} und HA^- berücksichtigt ist. Genauer wäre, auch das 1. Gleichgewicht zwischen H_2A und HA^- noch mit einzusetzen.

(Die "exakte" Lösung tut dies auch und enthält zusätzlich die Autoprotolyse von H_2O .)

Dies könnte eine bessere Näherung für hohe Konzentrationen sein.

Die Berechnung ist möglich. Mit K_N für die Säurekonstante von NH_4^+ , K_1 , K_2 für die Säurekonstanten von H_2A und mit Einsetzen von $n = 2$ folgt schließlich:

$$\text{(9-G10) } 2 [\text{H}^+]^3 + [\text{H}^+]^2 \cdot K_1 + [\text{H}^+] \cdot K_N \cdot K_1 - 2 \cdot K_N \cdot K_1 \cdot K_2 = 0$$

Diese **Gleichung 3. Grades** ist offenkundig **keine brauchbare Formel für eine manuelle Auswertung!** (Anmerkung: auch wieder unabhängig von der Konzentration des Salzes!) Für sinnvolle von K_1 und K_2 ist die Abweichung zu (9-2) minimal ($< 1/100$ pH)!

Dass die Formel **(9-G10)** natürlich **prinzipiell genauer** ist, sieht man an einem völlig unrealistischen Beispiel mit fast gleichen pK-Werten:

Salz, $c = 0,1$; $pK_1 = 8,9$; $pK_2 = 9,0$. Dafür sind die berechneten pH-Werte:

→ "exakt" **9,082**

→ (9-2) 8,860 (deutliche Abweichung)

→ (9-G10) **9,082**.

(9-G10) berechnet also den **richtigen** Wert, weil bis auf die Autoprotolyse - die **bei hohen Konzentrationen** noch unwichtig ist - derselbe Ansatz wie in der "exakten" Lösung verwendet wird. **(9-2)** ist **ungenau**, weil für diesen Fall die **Annahme**, dass nur A^{2-} und HA^- vorkommen, **nicht** mehr **zutrifft**. (23% H_2A , 35% HA^- , 42% A^{2-}).

In allen realistischen Fällen ist aber für hohe Konzentration $[H_2A] \approx 0$!

Es macht daher keinen Sinn, eine Formel zu benutzen, die Rechnerunterstützung benötigt und trotzdem nur für hohe Konzentrationen gilt, wenn mit Rechnerunterstützung die "exakte" Lösung für alle Konzentrationen berechnet werden kann. In der "exakten" Lösung erhält man wegen der Berücksichtigung der Autoprotolyse von Wasser auch die richtige Konzentrationsabhängigkeit.

Es gibt keine "bessere" Näherungsformel anstelle von (9-2)!

9.5. Korrekturen für kleine Konzentrationen?

In den Formeln (9-G...) ist die Autoprotolyse des Wassers nicht berücksichtigt. In der "exakten" Lösung nähert sich der pH-Wert selbstverständlich mit zunehmender Verdünnung dem Wert $pH = 7$.

Am Beispiel NH_4A : "Gute Idee"? Wie früher bei den verdünnten Säuren $[H^+]$ wie bisher berechnen und dann 10^{-7} dazu addieren. Dann erhält man aber eine stärker saure Lösung, falls (9-1) $pH < 7$ lieferte. Schon qualitativ völlig falsch: Die Lösung müsste aber näher an $pH = 7$ liegen, also alkalischer sein! Wenn (9-1) $pH > 7$ lieferte, kommt man durch Addition von 10^{-7} zu einer saureren Lösung (qualitativ richtig). Quantitativ ist das Ergebnis trotzdem deutlich falsch! Offenkundig eine "schlechte Idee"!

Besser ist, einfach zu **akzeptieren**, dass **Näherungsformeln nur für hohe Konzentrationen** möglich sind.

9.6. Warum keine analoge Formel für $(NH_4)HA$?

Der **Versuch**, eine ähnliche Formel für Ammoniumsalze eines Ampholyten zu erstellen, **scheitert**. Der **Grund** ist, dass eine **Annahme** wie bei (9-G2) **nicht mehr möglich** ist.

Im Salz $(NH_4)_2A$ wurde A^{2-} als 1-wertig betrachtet.

$n = 2$: $A^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HA^- + OH^-$. (HA^- als Säure). Eine mögliche weitere Reaktion, $HA^- + H_2O \rightleftharpoons H_2A + OH^-$ (HA^- als Base) wurde vernachlässigt.

(Die "exakte" Lösung bestätigt die Berechtigung der Näherung bei hohen Salzkonzentrationen!)

Für ein Salz $(NH_4)HA$ kann nicht mehr allgemein angenommen werden, dass eine der zwei möglichen Reaktionen von HA^- überwiegt. Vereinfachungen bis hin zu einer maximal quadratischen Gleichung scheitern dann. Es gibt keine allgemein brauchbare Formel.

Konkret kommen bei $(\text{NH}_4)\text{HA}$ alle 3 Möglichkeiten für die relativen Anteile von H_2A und A^{2-} vor:

- $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$: überwiegend H_2A (4,1% H_2A ; 0,3% A^{2-})
- $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$: überwiegend A^{2-} ($\approx 0\%$ H_2A ; 29,2% A^{2-})
- $(\text{NH}_4)\text{HC}_2\text{O}_4$: ca. gleiche Anteile (2,4% H_2A ; 3,7% A^{2-})

Alle drei Möglichkeiten - stärkere Säurereaktion, stärkere Basenreaktion, etwa gleich starke Reaktion - können in verschiedenen, realen Systemen auftreten!

Für jeden Fall (Lage der pK-Werte) wären verschiedene Näherungsformeln aufzustellen.

- Wohl wenig sinnvoll!

9.7. Salze $(\text{NH}_4)_2\text{HA}$ und $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{A}$ {Ampholyt-Anionen zu H_3A }

Für die Ammoniumsalze zu H_3A gelten dieselben Überlegungen wie vorher zu H_2A .

$(\text{NH}_4)_3\text{A}$ kann behandelt werden, weil für A^{3-} eine Reaktion nur zu HA^{2-} bei hohen Konzentrationen angenommen werden darf.

Bei den Ampholyten überwiegt nicht mehr einer der zwei möglichen Reaktionswege. Eine Näherungsformel (maximal quadratisch) ist nicht aufstellbar. Zusätzlich wären, je nach der Lage der pK-Werte, viele Fallunterscheidungen nötig.

- Ebenfalls wenig sinnvoll!

9.8. Zum Vergleich: "Exakte" Lösung für $(\text{NH}_4)\text{HA}$ und $(\text{NH}_4)_2\text{A}$

c = Konzentration des Salzes

vereinfachte Schreibweise $\text{H}^+ \equiv [\text{H}^+]$

$K_{1,2}$ = Säurekonstanten von H_2A

K_B = Basenkonstante der schwachen Base (z.B. NH_3)

{Beachten: In den vorherigen Formeln wurde als K_1 K_S für die konjugierte Säure NH_4^+ benutzt!}

$K_W = 10^{-14}$.

$n = 1$ für $(\text{NH}_4)\text{HA}$; $n = 2$ für $(\text{NH}_4)_2\text{A}$.

$F(\text{H}^+) = 0$.

$$(9-G11) F_1 = \text{H}^+ \cdot \left(1 + \frac{n \cdot c \cdot K_B}{\text{H}^+ \cdot K_B + K_W}\right) - \frac{(K_1 \cdot \text{H}^+ + 2 \cdot K_1 \cdot K_2) \cdot c}{\text{H}^+ \cdot (\text{H}^+ + K_1) + K_1 \cdot K_2} - \frac{K_W}{\text{H}^+}$$

Vergleich: Für ein Salz mit einer starken Base (NaHA , Na_2A) gilt etwas kürzer

$$(9-G12) F_2 = \text{H}^+ + n \cdot c - \frac{(K_1 \cdot \text{H}^+ + 2 \cdot K_1 \cdot K_2) \cdot c}{\text{H}^+ \cdot (\text{H}^+ + K_1) + K_1 \cdot K_2} - \frac{K_W}{\text{H}^+}$$

Die Auflösung nach H^+ führt bei F_1 zu einer Gleichung 5. Grades, bei F_2 4. Grades. Für eine eigene Berechnung kann einfach - ohne weitere Programmier-Kenntnisse - F in einem Tabellenkalkulationsprogramm (z.B. Excel) formuliert werden und dann in einigen Probierschritten $F = 0$ gesucht werden.