

# INHALTSÜBERSICHT

Grundbegriffe	4
Chemische Zeichensprache - Chemische Formeln	4
Regeln zum Aufstellen chemischer Formeln	4
Wertigkeit	5
Definition, Beispiele	5
Summenformeln, Strukturformeln	6
Sonderschreibweisen bei Formeln	7
Komplexe, Kristallwasser, Doppelsalz	7
Chemische Gleichungen	8
Aufstellen einfacher Reaktionsgleichungen	8
Übungsbeispiele	9
Elektrolyte	10
Dissoziation, Anionen, Kationen	10
Säure, Base, Salze, Säurerest	10
Neutralisation	11
Stärke von Säuren und Basen	11
Einteilung, Ätzwirkung	12
pH-Wert	13
Mengenverhältnisse in der Chemie	14
Stoffmenge n, Molbegriff, Avogadro'sche Zahl	14
Schreibweise bei Stoffmengenangaben	15
Äquivalentteilchen	15
Molare Masse M	15
Schreibweise bei der Angabe von M	16
Molare Massen von Verbindungen	16
Prozentuelle Zusammensetzung von Verbindungen	17
Gehalt eines Elements in einer Substanz	17
Gehalt einer Komponente in einer Substanzprobe	17
Aufstellen der Summenformel aus der prozentuellen Zusammensetzung	18
Berechnung von chemischen Umsetzungen	21
mittels Schlussrechnung	21
mittels Größengleichungen	22

Gehaltsangaben bei Mischungen	24
als Anteil	24
Massen-, Volumen-, Stoffmengen-, Teilchenzahlanteil	24
als Konzentration	25
Massenkonzentration, Volumenkonzentration	25
Stoffmengen-, Äquivalent-, Teilchenzahlenkonzentration	26
Sonderformen von Gehaltsangaben	27
Massenanteile bezogen auf Lösungsmittel	27
Molalität	27
Mischungsverhältnisse	27
Herstellung von Mischungen mit bestimmten Gehalten	28
Vorbemerkungen	28
Temperaturabhängigkeit, Volumenkontraktion	28
Herstellung der Mischungen	28
Berechnungsbeispiele	29
Dichte von Lösungen	31
Einheiten, Einflussparameter	31
alte Dichteangaben, Grad Baumé	32
Mischen von Lösungen mit verschiedenem Gehalt	33
Berechnung mit Mischungsgleichung	33
Berechnung mit Mischungskreuz	35
Umrechnung von Gehaltsgrößen	37
Redoxreaktionen	39
Wertigkeit und Oxidationsstufe	39
Festlegung der Oxidationsstufe	39
Elektronegativität	39
Regeln für die Festlegung	40
Schreibweise für Oxidationszahlen	40
Übungsbeispiele	40
Aufstellen von Redoxgleichungen	41
mit Hilfe von getrennten Elektronenübergängen	41
durch schrittweisen Aufbau der Gleichung in einer Zeile	43
Übungsbeispiele	48
Sonderfälle	49
Disproportionierung, Synproportionierung	49

Berechnung von gravimetrischen Analysen	50
Rechenvorgang in Stufen	50
Gravimetrischer Faktor	51
Berechnung mittels Größengleichungen	52
Berechnung von maßanalytischen Bestimmungen	54
Begriffe: Maßlösung, Titerlösung, Titersubstanz	54
Empirische Lösungen, Äquivalentlösungen	54
Berechnungsbeispiele	55
Titer, Korrekturfaktor	56
frühere Bezeichnungen	56
Herstellung und Bestimmung von Titerlösungen	57
Berechnung der Ergebnisse bei verschiedenen Titrationsarten	60
Schrittweise Berechnung einer direkten Titration	60
Berechnung von umgekehrten Titrationen	61
Berechnung von Rücktitrationen	62
mit zwei Titerlösungen genau gleicher Konzentration	62
mit zwei Titerlösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen	63

## Grundbegriffe

**Atom:** Kleinstes, durch chem. Reaktionen nicht mehr teilbares Teilchen.

**Molekül:** Teilchen, welches aus zwei oder mehr Atomen besteht, welche durch eine chemische Bindung miteinander verbunden sind. Bestehen die Moleküle aus lauter gleichen Atomen, so spricht man von **Elementmolekülen**, bestehen sie aus mindestens zwei verschiedenen Arten von Atomen, so handelt es sich um **Verbindungsmoleküle**.

**Chemisches Element:** Ein Stoff der aus lauter gleichen Atomen besteht, egal ob diese miteinander verbunden oder ungebunden sind.

**Chemische Verbindung:** Ein Stoff der aus lauter gleichen Molekülen besteht, in welchen mind. zwei verschiedene Atomarten enthalten sind.

**Gemenge, Gemisch:** Ein Stoff, der aus mindestens zwei verschiedenen Arten von Teilchen besteht, egal ob es sich dabei um Atome, Elementmoleküle oder Verbindungsmoleküle handelt.

## Chemische Zeichensprache - Chemische Formeln

Als Kurzbezeichnung für die einzelnen Elemente wurden von Berzelius die **chemischen Symbole** eingeführt.

Sie bestehen aus dem 1. und oft auch aus einem 2. Buchstaben des lateinischen oder des griechischen Namens. Meistens passen sie auch auf den deutschsprachigen Namen, weil dieser aus dem Lateinischen übernommen wurde. Die wichtigsten Abweichungen von dieser Regel sind:

H ... Hydrogenium	Wasserstoff	Ag ... Argentum	Silber
N ... Nitrogenium	Stickstoff	Au ... Aurum	Gold
O ... Oxygenium	Sauerstoff	Cu ... Cuprum	Kupfer
C ... Carbon	Kohlenstoff	Fe ... Ferrum	Eisen
S ... Sulphurium	Schwefel	Hg ... Hydrargyrum	Quecksilber
P ... Phosphoros	Phosphor	Pb ... Plumbum	Blei
F ... Fluere	Fluor	Sb ... Stibium	Antimon
Cl ... Chloros	Chlor	Sn ... Stannum	Zinn
Br ... Bromos	Brom	Bi ... Bismutum	Wismut
I ... Iodes	Iod		

Ein chemisches Elementsymbol ist aber nicht nur ein Kurzzeichen für das betreffende Element, sondern bedeutet in chemischen Formeln auch jeweils **1 Atom** des betreffenden Elements.

Beim **Aufstellen von chemischen Formeln** gelten die folgenden Regeln:

1. Die Elementsymbole der in einem Molekül vorkommenden Atome werden ohne Zwischenabstand nacheinander geschrieben.

2. Bei anorganischen Verbindungen schreibt man die positiveren Atome (z.B. Metalle oder Wasserstoffatome bei Säuren) links.
3. Sind in einem Molekül mehrere Atome des selben Elementes enthalten, so gibt man deren Anzahl mit Hilfe einer kleinen, tiefer geschriebenen Indexziffer an.  
Zum Beispiel besteht das Wassermolekül aus zwei H-Atomen und einem Sauerstoffatom, man schreibt  $\text{H}_2\text{O}$ .  
Schwefelsäuremoleküle bestehen aus zwei H-Atomen, einem S-Atom und vier O-Atomen.  
Als Formel schreibt man daher  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .
4. Häufig vorkommende Atomgruppen (z.B. Säurereste, Ammoniumgruppe usw.) werden als solche belassen; d.h. es werden nicht einfach alle gleichen Atome zusammengezählt.  
Kommt eine Gruppierung in einem Molekül mehrmals vor, so setzt man sie in Klammer und gibt die Anzahl mit einer Indexziffer an:

Z.B.: Ammoniumhydroxid:	$\text{NH}_4\text{OH}$	nicht	$\text{NH}_5\text{O}$ (Ammoniumgruppe!)
Eisen(III)-hydroxid:	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	nicht	$\text{FeO}_3\text{H}_3$ (Hydroxylgruppe!)
Ammoniumsulfat:	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	nicht	$\text{N}_2\text{H}_8\text{SO}_4$ (Sulfatrest!)
Ammoniumnitrat:	$\text{NH}_4\text{NO}_3$	nicht	$\text{N}_2\text{H}_4\text{O}_3$ (Nitratrest!)

## Wertigkeit

Um festzustellen, wieviele Atome der einen Art sich mit wievielen Atomen einer anderen Art verbinden können, hat man den Begriff der "Wertigkeit" eingeführt. Ein anderer Begriff dafür ist "Bindigkeit".

**Definition:** Die Wertigkeit eines Atoms oder einer Atomgruppe gibt an, wieviele Wasserstoffatome das Atom oder die Atomgruppe binden oder ersetzen kann. (Wasserstoff wird dabei immer als 1-wertig festgelegt!)

Viele Elemente besitzen auch mehrere verschiedene Wertigkeiten, und es kommt dann auf den Reaktionspartner an, wievielwertig sie reagieren.

### Beispiele für Wertigkeiten:

H ... 1	O ... 2	Fe ... 2 oder 3
Na ... 1	Mg ... 2	Cr ... 3 oder 6
K ... 1	Ca ... 2	N ... 3 oder 5
Ag ... 1	Ba ... 2	P ... 5 (selten 3)
F ... 1	Cu ... 2	S ... 2 (gegen O auch 4 und 6)
	Al ... 3	Cl ... 1 (gegen O auch 3, 5 und 7)
	C ... 4	Mn ... 2 (gegen O auch 4, 6 und 7)

## Wertigkeiten einiger Atomgruppen:

NH <sub>4</sub>	...	1	NO <sub>3</sub>	...	1	CO <sub>3</sub>	...	2
OH	...	1	ClO <sub>4</sub>	...	1	SO <sub>4</sub>	...	2
CN	...	1				PO <sub>4</sub>	...	3

Beim Aufstellen von Formeln kann man die Wertigkeiten als Bindungsstriche einzeichnen. Die Anzahl der einzelnen beteiligten Atome oder Atomgruppen ist so zu wählen, dass keine freie Wertigkeit an irgend einem Atom überbleibt, d.h. dass die Wertigkeiten jedes Atoms durch die Wertigkeiten von anderen Atomen abgesättigt sind.

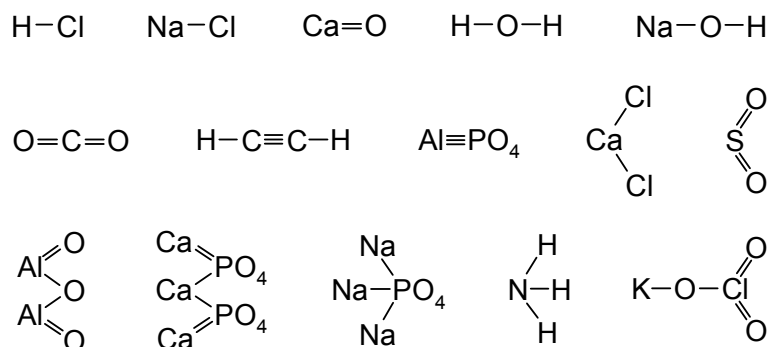
**Man beachte die folgenden Regeln:**

In Verbindungen besteht zwischen einzelnen Metallatomen nie eine chemische Bindung. (Ausnahme: manchmal bei Hg.)

Außer in Elementmolekülen bilden in **anorganischen** Verbindungen nur die Elemente Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff und Phosphor Bindungen zwischen gleichen Atomen aus.

Diese Möglichkeit tritt aber nur selten auf.

In **organischen** Verbindungen jedoch sind C–C-Bindungen die Regel!

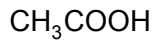
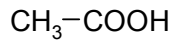
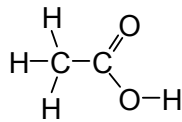


Die obige Art von chemischen Formeln mit eingezeichneten Bindungsstrichen nennt man **Strukturformeln**. Sie zeigen den genauen Molekülaufbau, sind aber sehr aufwendig. Die andere Schreibweise, welche nur die Zahl der beteiligten Atome angibt, nennt man **Summenformeln**.

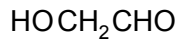
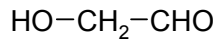
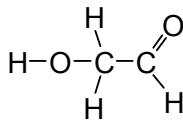
Reine Summenformeln lassen bereits bei etwas größeren Molekülen die Art der Substanz nicht mehr erkennen, weil die Atome ja auf unterschiedliche Weise miteinander verbunden sein können. Eine Summenformel kann also für eine Anzahl sehr verschiedener Stoffe stehen. Man verwendet daher meist eine Übergangsform zwischen Summenformel und vollständiger Strukturformel, indem man einzelne bekannte Gruppierungen so zusammenfasst, dass sie noch erkennbar sind (Halbstrukturformel, rationale Formel).

Viele dieser bekannten Gruppen tragen nicht nur einen eigenen Namen, man verwendet auch oft eine eigene charakteristische Schreibweise. Diese hat mit den Bindungsverhältnissen in der Gruppe nichts zu tun, macht sie aber leicht erkennbar. (Z.B.: Carboxylgruppe: –COOH, Aldehydgruppe: –CHO, Methylgruppe: CH<sub>3</sub>–, Methylengruppe: –CH<sub>2</sub>– usw.)

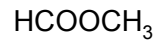
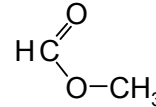
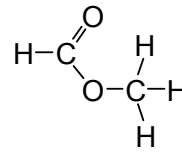
Z.B. für die Summenformel  $C_2H_4O_2$  :



Essigsäure



Glycolaldehyd



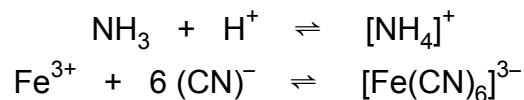
Ameisensäure-  
methylester

## Sonderschreibweisen

Bei manchen Reaktionen lagern sich Atome oder Atomgruppen zu sogenannten **Komplexen** zusammen. Das Besondere an der dabei entstehenden Bindung ist, dass es sich um eine Atombindung handelt, bei der beide Elektronen des bindenden Elektronenpaares von einem Atom stammen. Das andere Atom stellt nur Platz in seiner Elektronenhülle zur Verfügung.

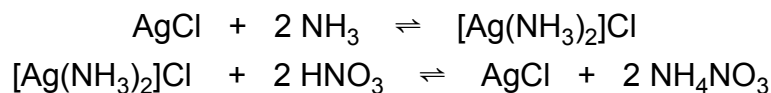
Solche Komplexe kennzeichnet man, indem man sie in eckige Klammer schreibt. Wird der Komplex aus geladenen Teilchen gebildet, so entspricht die Gesamtladung des Komplextteilchens der Summe aller in ihm enthaltenen Einzelladungen.

Z.B.:



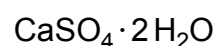
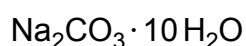
Der in der eckigen Klammer stehende Komplex verhält sich wie ein selbstständiges Ion mit anderen Eigenschaften als die Ausgangsstoffe (es zeigt z.B. keine Eisenreaktionen und auch eine andere Farbe). Je nach Stabilität kann so ein Komplex leicht oder schwer in seine Ausgangskomponenten zersetzt werden.

Beispiel: Auflösen von  $AgCl$  durch Bildung des Silberdiamminkomplexes und seine Zerstörung durch Ansäuern:



Viele Verbindungen lagern bei der Bildung von Kristallen eine ganz bestimmte Anzahl von Wassermolekülen an das Molekül an.

Man spricht von "**Kristallwasser**". In der Formel wird das durch einen Punkt gekennzeichnet und nicht etwa zusammengezählt:



Oft bilden sich auch molekulare Mischungen (Mischkristalle) mit ganz bestimmter Zusammensetzung, welche man ähnlich schreibt:

Z.B.:	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$	statt $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$
	$\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$	(Dolomit)
	$\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	(Carnallit)

## Chemische Gleichungen

Sie dienen zur Beschreibung von chemischen Reaktionen.

Da bei chemischen Reaktionen weder Atome neu geschaffen werden noch verschwinden können, müssen links und rechts vom Gleichheitszeichen bzw. vom Pfeil von jedem einzelnen Element jeweils gleich viele Atome vorhanden sein. (Ohne jede Ausnahme!!!)

Trifft das bei einer durchgeführten Zählkontrolle nicht zu, so ist die Gleichung sicher falsch! Stimmen die Anzahl für jede Atomart links und rechts überein, so kann die Reaktionsgleichung für einen zu beschreibenden Vorgang leider trotzdem falsch sein.

Zu beachten ist weiters, dass sich für jede denkbare oder gewünschte Reaktion eine richtige Reaktionsgleichung aufstellen lässt. Ob diese Reaktion aber wirklich so abläuft ist damit aber nicht gesagt!

Das **Aufstellen von einfachen Reaktionsgleichungen** kann z.B. auf folgende Weise geschehen:

1. Man schreibt auf die linke Seite des Gleichheitszeichens die Formeln aller Stoffe welche miteinander reagieren sollen. Diese ergeben sich meist aus der Angabe.
2. Man schreibt auf die rechte Seite des Gleichheitszeichens die Formeln aller Stoffe, welche laut Angabe bei der Reaktion entstehen sollen oder deren Entstehung man aus Erfahrung weiß.
3. Mit Hilfe der hoffentlich bekannten Wertigkeiten der miteinander reagierenden Atome und Atomgruppen versucht man die Anzahl der links stehenden Teilchen so zu variieren, dass alle Wertigkeiten der auf der rechten Seite stehenden Teilchen abgesättigt werden, aber natürlich nur Teilchen gebildet werden, die auch sinnvoll und möglich sind.
4. Endkontrolle durch Zählung jeder Atomart auf der linken und auf der rechten Seite.

### Anmerkung zu Pkt. 1:

In vielen Angaben werden Stoffe aufgeführt, die zwar bei der Reaktion anwesend sein müssen, um den Verlauf der Reaktion zu lenken, die aber selbst nicht mitreagieren und daher in der Reaktionsgleichung nicht aufscheinen. (Häufig ist das die Anwesenheit von Säure.)

Umgekehrt werden Stoffe welche mitreagieren oft nicht extra angegeben, da sie bei der Reaktion sowieso anwesend sein müssen (z.B. Wasser). Diese muss man natürlich auf der linken Seite der Gleichung einfügen.



**Übungsbeispiele:**

Zersetzung von Calciumcarbonat zu gebranntem Kalk:

Auflösen von Calciumcarbonat in Salzsäure:

Zersetzen von Na-Hydrogencarbonat mit Salpetersäure:

Auflösen von Eisen(III)-hydroxid mit Schwefelsäure:

Ausfällen von Bleichloridniederschlag durch Mischen von Bleinitrat und Kochsalz:

Auflösen von Al-Metall mit verdünnter Salzsäure:

Zersetzung von Ammoniumsulfat mit konz. NaOH unter  $\text{NH}_3$ -Entwicklung:

Ausfällung von Ca-Phosphat aus Ca-Chloridlösung mit Trinatriumphosphat:

Ausfällung von Bi-Sulfid mit Bi(III)-Chloridlösung und Schwefelwasserstoff:

Ausfällung von Ba-Sulfat durch Mischen von Ba-Hydroxidlösung und Al-Sulfatlösung:

Ausfällung von Pb-Chromat aus einer Lösung von Pb-Nitrat und K-Dichromat:

Ausfällen von Berlinerblau durch Mischen von K-Hexacyanoferrat(II)-Lösung und  $\text{FeCl}_3$ -Lösung:

Ausfällen von Turnbullsblau durch Mischen von K-Hexacyanoferrat(III)-Lösung und Eisen(II)-sulfatlösung:

Bildung von Kaliumdichromat durch Zusatz von HCl zu Kaliumchromat:

Zersetzung von Na-Hydrogencarbonat zu Soda durch Erhitzen:

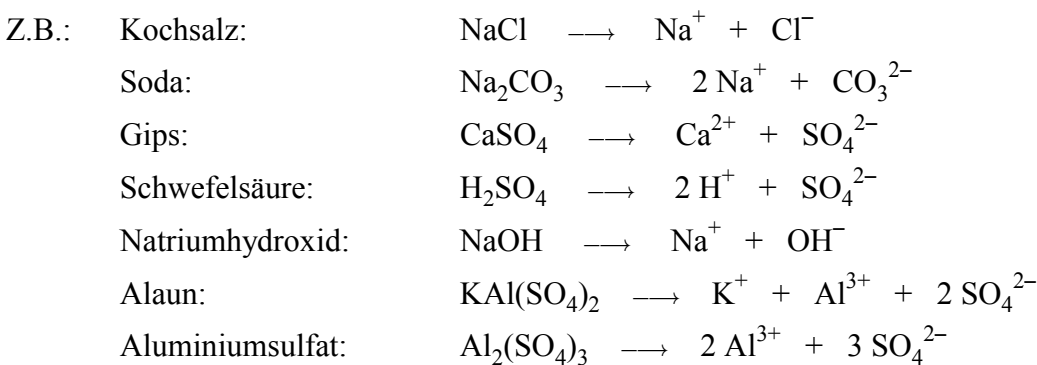
## Elektrolyte

Es gibt eine große Anzahl von Verbindungen, welche die Eigenschaft besitzen, dass ihre Moleküle beim Auflösen in Wasser in zwei oder mehrere Teilchen gespalten werden. Die Trennung der Bindung erfolgt dabei aber so, dass das bindende Elektronenpaar dabei nicht geteilt wird sondern ganz bei einem der entstehenden Teilchen bleibt. Dieses besitzt dann natürlich eine negative Ladung (pro gespaltenen Bindung). Das jeweils andere Teilchen, das ja sein ursprüngliches Elektron verloren hat ist deshalb einfach positiv geladen.

Diese Art der Spaltung nennt man **elektrolytische Dissoziation**.

Die entstehenden einfach oder mehrfach geladenen Teilchen nennt man **Ionen**; sind sie positiv geladen spricht man von **Kationen**, sind sie negativ geladen, von **Anionen**.

Die jeweilige Ladung des Teilchens wird in chemischen Formeln als Hochzahl angegeben:



Spaltet eine Verbindung beim Lösen in Wasser positive Wasserstoffionen (sogenannte Protonen) ab, so spricht man von einer **Säure**. Zurück bleibt der negativ geladene **Säurerest**.

Es gilt also ganz allgemein:



Spaltet eine Verbindung beim Lösen in Wasser negativ geladenen OH-Ionen (sogenannte Hydroxylionen) ab, so spricht man von einer **Lauge** oder **Base**. Zurück bleibt das positiv geladene **Metallkation** (oder manchmal auch ein stickstoffhaltiges Teilchen).

Es gilt also ganz allgemein:



Die Anzahl der positiven Ladungen am Kation und der negativen Ladungen am Säurerest entspricht deren Wertigkeit (Ionenwertigkeit).

Verbinden sich die Säurereste mit Metallkationen, so entstehen die **Metallsalze** der entsprechenden Säure. Der Säurerest und die Salze tragen gleichlautende Namen.

**Wichtige Beispiele für Säuren und deren Salze:**

Salzsäure	$\text{HCl} \longrightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$	(Chloridion)
unterchlorige Säure	$\text{HClO} \longrightarrow \text{H}^+ + \text{ClO}^-$	(Hypochlorition)
chlorige Säure	$\text{HClO}_2 \longrightarrow \text{H}^+ + \text{ClO}_2^-$	(Chlorition)
Chlorsäure	$\text{HClO}_3 \longrightarrow \text{H}^+ + \text{ClO}_3^-$	(Chloration)
Perchlorsäure	$\text{HClO}_4 \longrightarrow \text{H}^+ + \text{ClO}_4^-$	(Perchloration)
Salpetersäure	$\text{HNO}_3 \longrightarrow \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$	(Nitration)
salpetrige Säure	$\text{HNO}_2 \longrightarrow \text{H}^+ + \text{NO}_2^-$	(Nitrition)
Schwefelsäure	$\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 2 \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	(Sulfation)
schwefelige Säure	$\text{H}_2\text{SO}_3 \longrightarrow 2 \text{H}^+ + \text{SO}_3^{2-}$	(Sulfition)
Schwefelwasserstoff	$\text{H}_2\text{S} \longrightarrow 2 \text{H}^+ + \text{S}^{2-}$	(Sulfidion)
Kohlensäure	$\text{H}_2\text{CO}_3 \longrightarrow 2 \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	(Carbonation)
Phosphorsäure	$\text{H}_3\text{PO}_4 \longrightarrow 3 \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$	(Phosphation)
Essigsäure	$\text{CH}_3\text{COOH} \longrightarrow \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$	(Acetation)

Man ist übereingekommen, dass man bei Formeln von **anorganischen Säuren** die H-Atome links und den Säurerest rechts schreibt.

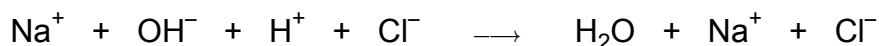
Je mehr  $\text{H}^+$ -Ionen eine Lösung enthält, desto saurer ist sie, je mehr  $\text{OH}^-$ -Ionen eine Lösung enthält, desto basischer (alkalischer) reagiert sie.

Bringt man die Lösungen einer Säure und einer Base zusammen, so vereinigen sich die  $\text{H}^+$ -Ionen mit den  $\text{OH}^-$ -Ionen und bilden Wasser.

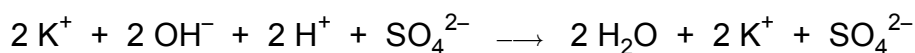
Die Metallkationen der Base und die Säurerestionen bleiben unverändert in der Lösung!

Verwendet man gleiche Mengen von Base und Säure, so entsteht also praktisch eine Salzlösung, welche annähernd neutral reagiert. Man spricht von **Neutralisation**.

Z.B.: Natriumhydroxidlösung + Salzsäure  $\longrightarrow$  Kochsalzlösung



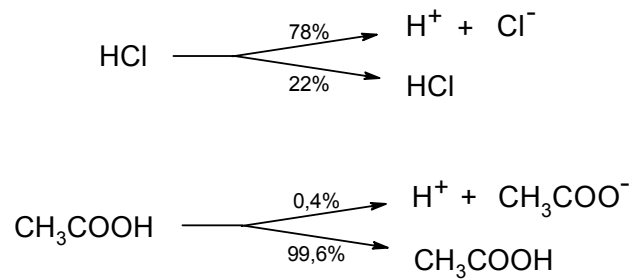
Z.B.: Kaliumhydroxidlösung + Schwefelsäure  $\longrightarrow$  Kaliumsulfatlösung

**Die Stärke von Säuren und Basen**

Löst man ein Salz in Wasser auf, so wird es fast vollständig in Kationen und Säurereste gespalten. In der Lösung sind daher praktisch keine Salzmoleküle mehr zu finden.

Löst man hingegen Säuren oder Basen in Wasser auf, so wird nur ein Teil ihrer Moleküle in Ionen gespalten, der andere Teil bleibt in Form ganzer Moleküle in der Lösung. Je größer nun der gespaltene Anteil ist, als um so stärker bezeichnet man die jeweilige Säure oder Base.

Z.B.:



NaOH: 73% : 27%

NH<sub>4</sub>OH: 0,4% : 99,6%

(**Anmerkung:** Die Substanz NH<sub>4</sub>OH konnte im Gegensatz zu den Metallhydroxiden noch nie nachgewiesen werden. Man verwendet die Formel aber gerne zur Darstellung einer Lösung von NH<sub>3</sub> in Wasser.)

Man hat die folgende **Einteilung** festgelegt:

starke Säuren oder Basen	> 10% gespalten
mittelstarke Säuren oder Basen	1 - 10% gespalten
schwache Säuren oder Basen	0,01 - 1% gespalten
sehr schwache Säuren od. Basen	< 0,01% gespalten

Die Eigenschaft **starke** oder **schwache Säure** bzw. **Base** ist eine **Stoffeigenschaft**, also eine Eigenschaft der jeweiligen Substanz.

Die angegebenen %-Zahlen beziehen sich auf Lösungen mit einer Konzentration von 1 mol/L. Salzsäure ist daher auch dann eine starke Säure wenn sie extrem stark verdünnt wird, Essigsäure bleibt auch dann eine schwache Säure, wenn sie konzentriert vorliegt.

(**Anmerkung:** Die Dissoziation einer jeden Säure oder Base nimmt aber mit steigender Verdünnung zu! Auch eine sehr schwache Säure ist also bei extrem starker Verdünnung fast vollständig dissoziiert. Die obigen Zahlen dienen daher hauptsächlich zur Charakterisierung von Säuren und Basen und zum Vergleich untereinander.

Die Stärke von Säuren oder Basen sagt wie auch der pH-Wert einer Lösung nicht direkt etwas über deren **Ätzwirkung** aus! Diese hängt neben der Konzentration nämlich auch stark vom Substrat (Stoff der angegriffen werden soll) sowie von den Eigenschaften der entstehenden Produkte (Löslichkeit, Flüchtigkeit usw.) ab. Viele schwache organische Säuren zeigen auf der Haut z.B. eine unverhältnismäßig starke Ätzwirkung. Konzentriertere Ameisensäure, aber auch konzentrierte Essigsäure erzeugen auf der Haut schon nach wenigen Sekunden schwer heilende Wunden! Die schwache Flusssäure (HF) löst sogar Glas auf, weil eines der entstehenden Produkte gasförmig ist.)

## pH-Wert

Der pH-Wert ist eine Maßzahl dafür, wie stark sauer oder alkalisch eine **Lösung** ist. In der Praxis reicht die pH-Skala von 0 - 14 und es gilt die folgende grobe Einteilung:

pH 0 - 2	stark sauer	pH 8 - 9	schwach basisch
pH 3 - 4	mittelsauer	pH 10 - 11	mittel basisch
pH 5 - 6	schwach sauer	pH 12 - 14	stark basisch
pH 7	neutral		

Der pH-Wert gibt uns die **Konzentration der Wasserstoffionen** in der Lösung an.

Da sich die Möglichkeiten über viele Zehnerpotenzen erstrecken, gibt man die Hochzahl zur Basis 10 der jeweiligen  $H^+$ -Konzentration an, wobei man auch noch das Vorzeichen ändert.

Z.B.:

0,1 mol/L	$10^{-1}$ mol/L	pH = 1
0,001 mol/L	$10^{-3}$ mol/L	pH = 3
0,00001 mol/L	$10^{-5}$ mol/L	pH = 5
	$10^{-11}$ mol/L	pH = 11

**Der pH-Wert ist eine Eigenschaft der Lösung** und sagt für sich allein nichts darüber aus, wieviel Säure oder Base enthalten ist.

Man kann z.B. einen pH-Wert von 3 erreichen, durch Zugabe von wenig starker Säure oder durch Zugabe einer entsprechend größeren Menge einer schwachen Säure.

(**Anmerkung:** pH-Werte von 0–2 bzw. von 12–14 kann man nur mit starken Säuren bzw. starken Basen erreichen. Bei schwachen Säuren oder Basen, die ja nur zu einem sehr kleinen Anteil dissoziieren, wären für das jeweilige Volumen zu große Mengen nötig, um die gewünschte hohe Konzentration an  $H^+$ - bzw.  $OH^-$ -Ionen zu erreichen.)

## Mengenverhältnisse in der Chemie

Für Mengenangaben in der Chemie ist die Verwendung der normalen Massenangaben meist unpraktisch. Weil die Atome alle unterschiedlich groß und schwer sind, besteht z.B. 1 Gramm einer jeden Atomart aus unterschiedlich vielen Atomen.

Mischt man z.B. je 1 Gramm Eisenpulver und Schwefelpulver und bringt sie zur Reaktion, so bildet sich Eisensulfid:



Weil die Schwefelatome aber deutlich leichter sind als die Eisenatome, sind in der Mischung wesentlich mehr davon enthalten.

Es bleiben daher ca. 0,426 g Schwefelpulver über, die nicht mehr reagieren können, weil alle Eisenatome schon ihr Schwefelatom gefunden haben.

Ähnliche Probleme gibt es auch bei allen anderen chemischen Reaktionen, weil sich die miteinander reagierenden Atome stets in relativ einfachen Zahlenverhältnissen miteinander verbinden. (Die Zahlen der miteinander reagierenden verschiedenen Atome verhalten sich meist wie 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 2:3, 3:4 usw.)

Für **Mengenangaben in der Chemie** benützt man daher meist eine Größe, die sich auf die Masse sondern auf die **Teilchenanzahl** bezieht.

Man nennt diese Größe die **Stoffmenge n**, ihre **Einheit ist 1 Mol**.

Vergleichbar ist diese Art der Angabe mit der zahlenmäßig ebenfalls genau festgelegten Menge "1 Dutzend" (12 Stück) oder "1 Schock" (60 Stück).

Weil die Atome so klein sind wählte man für diese **gezählte Mengenangabe** sinnvollerweise eine sehr große Zahl als Einheit.

Es gilt daher: **die Stoffmenge 1 Mol entspricht ca.  $6,022 \cdot 10^{23}$  Teilchen.**

Diese Angabe ist wie die Angabe 1 Dutzend völlig unabhängig von der Art der Teilchen und kann z.B. auf Atome, Moleküle, Ionen, Elektronen usw. angewendet werden. (Gefühlsmäßig verwende man in der Chemie den Begriff "Mol" so, wie man im Alltag den Begriff "Dutzend" verwendet!)

Die **Stoffmenge n** ist eine der sieben naturwissenschaftlichen **Grundgrößen**. Ihre Einheit ist wie bei Grundgrößen üblich an in der Natur vorkommende Gegebenheiten gebunden und folgendermaßen definiert:

**Die Grundeinheit 1 Mol ist die Stoffmenge eines Systems (einer Stoffportion), das aus ebensovielen Einzelteilchen besteht, wie Atome in 12/1000 kg des Kohlenstoffisotops  $^{12}\text{C}$  enthalten sind.**

Die Zahl nennt man auch **Avogadro'sche Zahl** (Abkürzung:  $N_A$ ). Ihr heute genauester bekannter Wert beträgt  $6,0220943 \cdot 10^{23} \pm 1,05 \cdot 10^{17}$ .

(Anmerkung: Der Begriff Avogadro'sche Zahl wird gerne mit der Loschmidt'schen Zahl verwechselt. Diese beträgt:  $2,6873 \cdot 10^{19}$  Moleküle/cm<sup>3</sup> Gas.)

Die **Schreibweise** bei der Angabe von Stoffmengen sollte auf folgende Weise erfolgen:

$$n(\text{Teilchendefinition}) = X \text{ Mol}$$

Z.B.:	1 Mol Salzsäuregas:	$n(\text{HCl}) = 1 \text{ Mol}$
	4 Mol Calciumionen:	$n(\text{Ca}^{2+}) = 4 \text{ Mol}$
	1/10 Mol Ammoniak:	$n(\text{NH}_3) = 0,1 \text{ Mol}$

Es wird also nach dem Zeichen für die Grundgröße  $n$  in Klammer die Art der Teilchen die gemeint sind genau definiert.

Da der Molbegriff auf alle beliebigen Arten von Teilchen angewendet werden darf, kann man sich auch auf **sinnvolle Bruchteile** von Atomen, Ionen oder Molekülen beziehen.

Die wichtigste Anwendung für diese Möglichkeit ist die Definition von sog. **Äquivalentteilchen**. Das sind gedachte, in Wirklichkeit nicht existierende Teilchen, welche man aus Ionen oder Molekülen erhält, indem man diese durch ihre Wertigkeit teilt.

Der Vorteil solcher gedachten Teilchen liegt darin, dass sie alle einwertig sind und daher immer im Verhältnis 1 : 1 miteinander reagieren.

Beispiele:	$n(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ Mol}$	entspricht	$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,5 \text{ Mol}$
	$n(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4) = 0,1 \text{ Mol}$	entspricht	$n(\text{KMnO}_4) = 0,02 \text{ Mol}$

**Anmerkung:** Früher nannte man **1 Mol Äquivalentteilchen** einer Substanz **1 Val** des betreffenden Stoffes.

Z.B.:	$n(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4) = 1 \text{ Mol}$	entspricht	1 Val $\text{KMnO}_4$
-------	--	------------	-----------------------

(Diese Bezeichnungsweise ist seit dem Eich- und Maßgesetz 1974 nicht mehr zulässig!)

Da man die riesige Anzahl von Teilchen in einem Mol nicht durch Zählen ermitteln kann, erfolgt eine Mengenbestimmung meist durch eine Wägung, d.h. durch die Bestimmung der Masse.

Man benötigt dazu die **abgeleitete Größe "molare Masse M"**. Diese ist wie folgt definiert:

**Die molare Masse M eines Stoffes gibt uns an, welche Masse die Stoffmenge 1 Mol (also  $6,022 \cdot 10^{23}$  Teilchen) besitzt.**

**Einheiten für M:** g/mol      **in der Technik:** kg/kmol

Diese molare Masse ist eigentlich nichts anderes als ein **Umrechnungsfaktor** mit dessen Hilfe eine gegebene **Stoffmenge n in Gramm** umgerechnet wird.

Frühere Bezeichnungen sind "**Atomgewicht**", "**Molekulargewicht**", "**relatives Atomgewicht**" usw. Alle diese Bezeichnungsweisen sind seit 1974 nicht mehr zulässig.

Die **Zahlenwerte von M** für jede einzelne Atomart sind in vielen Tabellen aber meist auch im Periodensystem zu finden.

Die **Schreibweise** bei der Angabe von molaren Massen erfolgt in analoger Weise wie bei der Stoffmenge beschrieben:

$$M(\text{Teilchendefinition}) = X \text{ g/mol}$$

Z.B.: für Eisen:  $M(\text{Fe}) = 55,847 \text{ g/mol}$

für Calciumionen:  $M(\text{Ca}^{2+}) = 40,078 \text{ g/mol}$

Um die **molaren Massen von Verbindungen** zu erhalten, werden die molaren Massen jeder Atomart im Molekül mit ihrer Anzahl multipliziert und dann alle Werte addiert.

Z.B.: Schwefelsäure:

H <sub>2</sub> :	M(H) = 1,01 g/mol	⇒	2,02 g/mol
S:	M(S) = 32,06 g/mol	⇒	32,06 g/mol
O <sub>4</sub> :	M(O) = 16,00 g/mol	⇒	64,00 g/mol
			98,08 g/mol
daher:	M(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	=	98,08 g/mol

Will man also einer Lösung die Stoffmenge von 0,1 Mol Schwefelsäure (also  $6,022 \cdot 10^{22}$  Schwefelsäuremoleküle) zusetzen, dann gibt man 9,808 Gramm Schwefelsäure zu.

Um alle qualitativen und quantitativen Möglichkeiten zu nützen, lassen sich die folgenden Punkte zusammenfassen:

Die Formel einer chemischen Verbindung z.B. HCl bedeutet je nach Anwendungsfall:

1. die chemische Verbindung . . . . . z.B. Chlorwasserstoff, Salzsäuregas
2. ihren Aufbau . . . . . z.B. aus einem Wasserstoffatom und einem Chloratom
3. ein Molekül dieser Verbindung
4. 1 Mol dieser Verbindung . . . . . also  $6,022 \cdot 10^{23}$  Moleküle
5. wegen Punkt 4 36,461 g Chlorwasserstoff (bei Berechnungen)

Auch chemische Gleichungen haben mehrere Bedeutungen:



1. Eisen reagiert mit Schwefel zu Eisensulfid (qualitative Aussage)
2. ein Atom Fe reagiert mit einem Atom S zu einem Molekül Eisensulfid
3. 1 Mol Fe-Atome reagieren mit 1 Mol S-Atomen zu einem Mol Fes
4. 55,85 g Eisen reagieren mit 32,06 g Schwefel zu 87,91 g Eisensulfid

Mit diesen oben getroffenen Festlegungen lassen sich durch richtige Anwendung sehr viele **quantitative Verhältnisse berechnen**:



## Prozentuelle Zusammensetzung von Verbindungen

Frage: Aus wieviel Prozent C, H und O besteht Essigsäure ( $C_2H_4O_2$ )?

$$C_2: 2 \cdot 12,01 = 24,02 \text{ g/mol}$$

$$H_4: 4 \cdot 1,008 = 4,03 \text{ g/mol}$$

$$O_2: 2 \cdot 16,00 = 32,00 \text{ g/mol}$$

$$M(C_2H_4O_2) = 60,05 \text{ g/mol}$$

Das bedeutet, dass in der Masse 60,05 g Essigsäure 24,02 g Kohlenstoff, 4,03 g Wasserstoff und 32,00 g Sauerstoff enthalten sind. Die Umrechnung in Prozent ergibt:

$$C: \frac{24,02 \cdot 100}{60,05} = \underline{40,0\%} \quad H: \frac{4,03 \cdot 100}{60,05} = \underline{6,71\%} \quad O: \frac{32,00 \cdot 100}{60,05} = \underline{53,29\%}$$

## Gehalt eines Elementes in einer Substanzprobe

Frage: Wieviel Eisen ist in 1000 g Magneteisenstein ( $Fe_3O_4$ ) enthalten?

$$M(Fe_3O_4) = 3 \cdot 55,85 + 4 \cdot 16,00 = 231,55 \text{ g/mol}$$

In 231,55 g  $Fe_3O_4$  sind  $3 \cdot 55,85 = 167,55$  g Eisen enthalten. Durch Schlussrechnung:

$$1000 \text{ g Erz enthalten daher: } \frac{167,55 \cdot 1000}{231,55} = \underline{723,6 \text{ g Eisen.}}$$

Frage: Wieviel Chlor lässt sich aus einer Tonne Kochsalz gewinnen?

$$M(NaCl) = 23,00 + 35,45 = 58,45 \text{ g/mol}$$

In 58,45 g NaCl sind 35,45 g Chlor enthalten.

$$1000 \text{ kg Salz enthalten daher: } \frac{35,45 \cdot 1000}{58,45} = \underline{606,5 \text{ kg Chlor.}}$$

## Gehalt einer Komponente in einer Substanzprobe

Andere, meist bessere Berechnungsweise mit Größengleichungen:

Frage: Wieviele mg Ammoniak lassen sich bei alkalischer Zersetzung aus 500 mg Ammonsulfat herausdestillieren?

$$M((NH_4)_2SO_4) = 132,14 \text{ g/mol} \quad M(NH_3) = 17,03 \text{ g/mol}$$

$$n((NH_4)_2SO_4) = \frac{500}{132,14} = 3,784 \text{ mmol}$$

$$n(NH_3) = 2 \cdot n((NH_4)_2SO_4) = 2 \cdot 3,784 = 7,568 \text{ mmol}$$

$$m(NH_3) = n(NH_3) \cdot M(NH_3) = 7,568 \cdot 17,03 = \underline{128,9 \text{ mg}}$$

Die Verwendung von Größengleichungen anstatt einer ganzen Serie von Schlussrechnungen ist etwas gewöhnungsbedürftig. Sie bewirkt aber meist eine bessere Übersichtlichkeit und ist um so günstiger, je komplizierter die Zusammenhänge sind.

Man beachte die sinnvolle Anwendung von Vorsilben wie Kilo, Mega aber auch Milli oder Mikro um alle vorliegenden Mengenangaben um den Faktor 1000 oder 1.000.000 zu verändern!

Frage: Wieviele mg bleiben von 1200 mg Mohr'schem Salz  $((\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$  über, wenn man durch scharfes Trocknen das gesamte Kristallwasser vertreibt?

$$M((\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 392,14 \text{ g/mol} \quad M(\text{H}_2\text{O}) = 18,02 \text{ g/mol}$$

$$n((\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = \frac{1200}{392,14} = 3,060 \text{ mmol}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 6 \cdot n((\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 6 \cdot 3,060 = 18,36 \text{ mmol}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = n(\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{H}_2\text{O}) = 18,36 \cdot 18,02 = 330,9 \text{ mg}$$

Es bleiben  $1200 - 330,9 = \underline{\underline{869,1 \text{ mg}}}$  trockenes Fe(II)-Ammonsulfat über.

## Aufstellen der Summenformel aus der prozentuellen Zusammensetzung

Sie erfolgt ungefähr in umgekehrter Reihenfolge wie die Berechnung der prozentuellen Zusammensetzung aus der Summenformel.

Es gilt das Gesetz der konstanten Proportionen, nach dem sich die Atome stets in einfachen und ganzzahligen Verhältnissen miteinander verbinden.

Durch weitere Überlegungen sowie durch die Kenntnis einiger anderer Tatsachen über die Probe (z.B. M, Fp., Kp., Farbe, funktionelle Gruppen) lässt sich oft die Struktur bzw. der Name der Substanz ermitteln.

Zu bedenken ist, dass bei den üblichen Elementaranalysen die Analysenergebnisse eine Toleranz von abs.  $\pm 0,3\%$  aufweisen dürfen! (Eine extreme Rechengenauigkeit ist daher unsinnig!)

Die Ermittlung der Summenformel erfolgt in mehreren Schritten.

Beispiel: Die Elementaranalyse einer organischen Substanz ergab die folgenden Werte:

C: 40,0%

H: 6,9%

O: 53,1%

**1. Schritt:** Division durch die jeweilige molare Masse. Man erhält so das Verhältnis der Atome im Molekül zueinander:

$$40/12,0 = 3,33$$

$$6,9/1,01 = 6,83$$

$$53,1/16,0 = 3,32$$

Die Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff treten in der untersuchten Substanz also im Verhältnis 3,33 : 6,83 : 3,32 auf.

**2. Schritt:** Division durch den kleinsten Atomanteil (hier also 3,32):

$$3,33/3,32 = 1,00$$

$$6,83/3,32 = 2,06$$

$$3,32/3,32 = 1,00$$

Man erhält so meist schon das ganzzahlige Verhältnis der Atome im Molekül. Abweichungen von  $\pm 0,06$  von einer ganzen Zahl (bei Wasserstoff auch noch wesentlich mehr) kann man meist übergehen. Sie stammen von den Analysentoleranzen

Im vorliegenden Beispiel kann also bereits eine allgemeine Summenformel  $(\text{CH}_2\text{O})_x$  angegeben werden. Das "x" ist ohne weitere Informationen völlig unbekannt!

**3. Schritt:** (In diesem einfachen Beispiel nicht nötig!) Ergeben sich für ein oder mehrere Atome keine ganzzahligen Werte, so muss man versuchen, für alle Atome möglichst ganzzahlige Werte zu erhalten, indem man jeweils alle Atomanzahlen mit den gleichen geschickt gewählten Faktoren multipliziert. Alle Atomanzahlen sollten dann innerhalb der obigen Toleranz ( $\pm 0,06$ ) ganzzahlig sein. Erhält man beim 2. Schritt z.B. eine Atomanzahl wie 2,52 oder 4,35 oder 2,67 oder 1,59, so multipliziert man die Atomanzahlen aller Atome mit dem Faktor 2 oder 3 oder 5 um innerhalb der obigen Toleranz zu kommen.

$$\text{Z.B. } 2,52 \cdot 2 \rightarrow 5,04 \quad 4,35 \cdot 3 \rightarrow 13,05 \quad 2,67 \cdot 3 \rightarrow 8,01 \quad 1,59 \cdot 5 \rightarrow 7,95$$

(Diese Faktoren müssen aber nicht ganzzahlig sein! Liegen alle Atomanzahlen z.B. knapp unter jeweils ganzen Zahlen, so kann man z.B. mit Faktoren wie 1,02 eine Verbesserung erreichen.)

**4. Schritt:** Ermittlung von "x" aus bekannten Fakten wie molarer Masse oder aus den physikalischen Eigenschaften. Im obigen Beispiel:

stechend riechendes Gas:  $x = 1 \Rightarrow \text{CH}_2\text{O}$  z.B. Formaldehyd

farblose Flüssigkeit:  $x = 2 \Rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  z.B. Essigsäure, Glycolaldehyd

weißes Pulver:  $x = 3 \Rightarrow \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$  z.B. Trioxan

weißes Pulver:  $x = 6 \Rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  z.B. Glucose

In der Praxis wird man bei der Berechnung eine etwas **geschicktere Schreibweise** wählen:

Beispiel: Weißes Pulver aus 20,0% C, 6,7% H, 46,7% N und 26,7% O.

$$\text{C: } 20,0 : 12,0 = 1,67 \quad /1,67 \rightarrow 1,00$$

$$\text{H: } 6,7 : 1,01 = 6,63 \quad /1,67 \rightarrow 3,97$$

$$\text{N: } 46,7 : 14,0 = 3,34 \quad /1,67 \rightarrow 2,00$$

$$\text{O: } 26,7 : 16,0 = 1,67 \quad /1,67 \rightarrow 1,00$$

Ohne dass eine weitere Anpassung nötig ist, wird man bei diesem Beispiel die Summenformel  $(\text{CH}_4\text{N}_2\text{O})_x$  angeben (z.B. Harnstoff für  $x = 1$ ).

Beispiel: Probe aus 29,8% C, 5,8% H, 11,7% N, 26,3% O und 26,4% S.

C:	$29,8 : 12,0 = 2,48$	$/0,823 \rightarrow 3,01$
H:	$5,8 : 1,01 = 5,74$	$/0,823 \rightarrow 6,97$
N:	$11,7 : 14,0 = 0,836$	$/0,823 \rightarrow 1,02$
O:	$26,3 : 16,0 = 1,64$	$/0,823 \rightarrow 1,99$
S:	$26,4 : 32,1 = 0,823$	$/0,823 \rightarrow 1,00$

Aus den Zahlen der letzten Spalte wird man die Summenformel  $(C_3H_7NO_2S)_x$  ablesen (x = 1 z.B. für Cystein).

Beispiel: Weißes Pulver aus 23,3% C, 4,8% H, 40,7% N und 31,2% O.

C:	$23,3 : 12,0 = 1,94$	$/1,94 \rightarrow 1,00 \cdot 2,02 \rightarrow 2,02$
H:	$4,8 : 1,01 = 4,75$	$/1,94 \rightarrow 2,45 \cdot 2,02 \rightarrow 4,95$
N:	$40,7 : 14,0 = 2,91$	$/1,94 \rightarrow 1,50 \cdot 2,02 \rightarrow 3,03$
O:	$31,2 : 16,0 = 1,95$	$/1,94 \rightarrow 1,00 \cdot 2,02 \rightarrow 2,02$

Aus den Zahlen der letzten Spalte wird man die Summenformel  $(C_2H_5N_3O_2)_x$  ablesen (für x = 1 z.B. Biuret). Eine etwas größere Abweichung beim Wasserstoff ist bei einer größeren Anzahl und größeren Molekülen wegen der Analysenungenauigkeiten meist nicht zu vermeiden. Die größere Abweichung beim Wasserstoff kann man korrigieren, indem man die Zwischenwerte statt mit 2,0 mit 2,02 multipliziert.

Eine andere Möglichkeit um in diesem Beispiel eine ganze Zahl zu erhalten wäre, alle Werte mit 20 multiplizieren (meist nicht sehr sinnvoll).

Beispiel: Probe aus 34,6% C, 5,8% H, 13,5% N, 30,7% O und 15,4% S.

C:	$34,6 : 12,0 = 2,88$	$/0,480 \rightarrow 6,00$
H:	$5,8 : 1,01 = 5,74$	$/0,480 \rightarrow 11,96$
N:	$13,5 : 14,0 = 0,964$	$/0,480 \rightarrow 2,01$
O:	$30,7 : 16,0 = 1,92$	$/0,480 \rightarrow 4,00$
S:	$15,4 : 32,1 = 0,480$	$/0,480 \rightarrow 1,00$

Aus den Zahlen der letzten Spalte wird man die Summenformel  $(C_6H_{12}N_2O_4S)_x$  ablesen (x = 1 z.B. für Lanthionin).

## Berechnung von chemischen Umsetzungen

Bei solchen Berechnungen sind zwei Arten von Fragestellungen zu unterscheiden:

**a) Nur einer der beteiligten Reaktionspartner ist mengenmäßig festgelegt.**

Alle anderen Komponenten sind dann offenbar im Überschuss bzw. in der benötigten Menge vorhanden. Die Umsetzung läuft, bis die angegebene Menge des Ausgangsstoffes (oder des Endproduktes) verbraucht (bzw. entstanden) ist.

**b) Einige oder alle Ausgangsstoffe sind mengenmäßig angegeben.**

In diesem Fall ist vor der eigentlichen Berechnung zu prüfen, welche der Komponenten molar und unter Berücksichtigung der stöchiometrischen Faktoren in der Mischung am wenigsten vorhanden ist. Diese Komponente begrenzt den Umsatz. Ist sie verbraucht, bleiben von allen anderen Stoffen in der Reaktionsmischung gewisse Anteile unverbraucht zurück!

Jedenfalls sollte vor der Berechnung die **vollständige Reaktionsgleichung** für den zu berechnenden Vorgang aufgestellt werden!

Als nächsten Schritt wird man die molaren Massen aller an der Reaktion beteiligten Stoffe feststellen.

Die Berechnung selbst kann dann in einfachen Fällen mit Hilfe von einigen **Schlussrechnungen** durchgeführt werden.

Für **kompliziertere Berechnungen** ist es vorteilhafter mit sogenannten **Größengleichungen** zu arbeiten, auch wenn diese Methode manchmal aufwendiger erscheint. Der ganze Rechengvorgang wird dadurch wesentlich übersichtlicher.

**Man mache es sich zur Regel, angegebene Massen immer zuerst in Stoffmengen umzurechnen, alle Berechnungen mit diesen durchzuführen und falls nötig erst als letzten Schritt der gesamten Berechnung wieder auf Massen zurückzurechnen!**

Frage: Wieviele Gramm Luftsauerstoff benötigt man zur Verbrennung von 1000 g reinem Kohlenstoff und wieviel  $\text{CO}_2$  entsteht dabei?



$$M(\text{C}) = 12,0 \text{ g/mol} \quad M(\text{O}_2) = 32,0 \text{ g/mol} \quad M(\text{CO}_2) = 44,0 \text{ g/mol}$$

**Berechnung mittels Schlussrechnung:**

$$\begin{array}{l} 12,0 \text{ g C reagieren mit } \dots\dots 32,0 \text{ g O}_2 \\ 1000 \text{ g C reagieren daher mit } \dots\dots X \\ \hline X = \frac{32,0 \cdot 1000}{12} = \underline{\underline{2667 \text{ g O}_2}} \end{array}$$

Die 1000 g Kohlenstoff ergeben mit den 2667 g Sauerstoff 3667 g  $\text{CO}_2$ .

**Berechnung mittels Größengleichungen:**

a) Berechnung der Stoffmenge von C:  $n(\text{C}) = \frac{m(\text{C})}{M(\text{C})} = \frac{1000}{12,0} = 83,3 \text{ mol}$

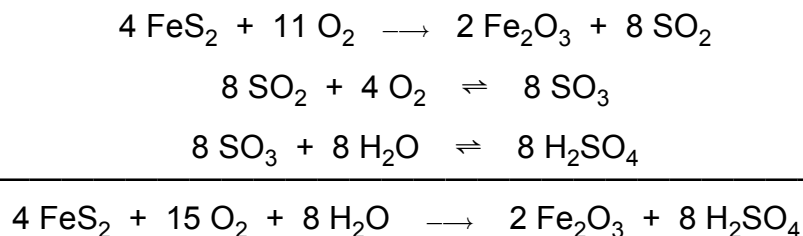
b) Berechnung der Stoffmenge von  $\text{O}_2$ :  $n(\text{O}_2) = n(\text{C}) = 83,3 \text{ mol}$

c) Berechnung der Masse von  $\text{O}_2$ :  $m(\text{O}_2) = n(\text{O}_2) \cdot M(\text{O}_2) = 83,3 \cdot 32,0 = \underline{\underline{2667 \text{ g O}_2}}$

d) Berechnung der Stoffmenge von  $\text{CO}_2$ :  $n(\text{CO}_2) = n(\text{C}) = 83,3 \text{ mol}$

e) Berechn. der Masse von  $\text{CO}_2$ :  $m(\text{CO}_2) = n(\text{CO}_2) \cdot M(\text{CO}_2) = 83,3 \cdot 44,0 = \underline{\underline{3667 \text{ g CO}_2}}$

Frage: Wieviele Gramm Schwefelsäure erhält man, wenn man 100 g Pyrit ( $\text{FeS}_2$ ) röstet, das dabei entstehende Schwefeldioxid oxidiert und das so erhaltene  $\text{SO}_3$  mit Wasser reagieren lässt? Wieviel Luftsauerstoff und wieviel Wasser werden dabei insgesamt verbraucht?



Für die Berechnung interessant ist nur die Summengleichung aller ablaufenden Einzelreaktionen, weil sie die Stoffmengenverhältnisse angibt!

$$M(\text{FeS}_2) = 120,0 \text{ g/mol} \quad M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98,1 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{O}_2) = 32,0 \text{ g/mol} \quad M(\text{H}_2\text{O}) = 18,0 \text{ g/mol}$$

**Berechnung mittels Schlussrechnung:**

$$\begin{array}{l}
 4 \cdot 120,0 \text{ g FeS}_2 \text{ ergeben } \dots\dots\dots 8 \cdot 98,1 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \\
 100 \text{ g FeS}_2 \text{ ergeben daher } \dots\dots\dots X \\
 \hline
 \end{array}$$

$$X = \frac{8 \cdot 98,1 \cdot 100}{4 \cdot 120,0} = \underline{\underline{163,5 \text{ g H}_2\text{SO}_4}}$$

$$\begin{array}{l}
 4 \cdot 120,0 \text{ g FeS}_2 \text{ reagieren mit } \dots\dots\dots 15 \cdot 32,0 \text{ g O}_2 \\
 100 \text{ g FeS}_2 \text{ reagieren daher mit } \dots\dots\dots X \\
 \hline
 \end{array}$$

$$X = \frac{15 \cdot 32,0 \cdot 100}{4 \cdot 120,0} = \underline{\underline{100,0 \text{ g O}_2}}$$

$$\begin{array}{l}
 4 \cdot 120,0 \text{ g FeS}_2 \text{ reagieren mit } \dots\dots\dots 8 \cdot 18,0 \text{ g H}_2\text{O} \\
 100 \text{ g FeS}_2 \text{ reagieren daher mit } \dots\dots\dots X \\
 \hline
 \end{array}$$

$$X = \frac{8 \cdot 18,0 \cdot 100}{4 \cdot 120,0} = \underline{\underline{30,0 \text{ g H}_2\text{O}}}$$

**Berechnung mittels Größengleichungen:**

$$\text{a) Stoffmenge von FeS}_2: n(\text{FeS}_2) = \frac{m(\text{FeS}_2)}{M(\text{FeS}_2)} = \frac{100}{120,0} = 0,833 \text{ mol}$$

$$\text{b) Stoffmenge von H}_2\text{SO}_4: n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \cdot n(\text{FeS}_2) = 1,667 \text{ mol}$$

$$\text{c) Masse von H}_2\text{SO}_4: m(\text{H}_2\text{SO}_4) = n(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,667 \cdot 98,1 = \underline{\underline{163,5 \text{ g H}_2\text{SO}_4}}$$

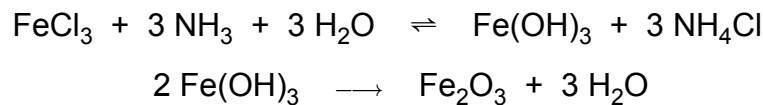
$$\text{d) Stoffmenge von O}_2: n(\text{O}_2) = 15/4 \cdot n(\text{FeS}_2) = 3,125 \text{ mol}$$

$$\text{e) Masse von O}_2: m(\text{O}_2) = n(\text{O}_2) \cdot M(\text{O}_2) = 3,125 \cdot 32,0 = \underline{\underline{100 \text{ g O}_2}}$$

$$\text{f) Stoffmenge von H}_2\text{O: } n(\text{H}_2\text{O}) = 2 \cdot n(\text{FeS}_2) = 1,667 \text{ mol}$$

$$\text{g) Masse von H}_2\text{O: } m(\text{H}_2\text{O}) = n(\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{H}_2\text{O}) = 1,667 \cdot 18,0 = \underline{\underline{30,0 \text{ g H}_2\text{O}}}$$

Frage: 40 mL einer verd. Eisen(III)-chloridlösung wurden mit Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt. Der ausgefallene Niederschlag von  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  wurde abfiltriert, gewaschen und durch Glühen in  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  übergeführt. Bei der anschließenden Auswaage ergab sich eine Menge von 178,3 mg. Wieviel Eisen war in den 40 mL der Probe enthalten?



$$M(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 159,7 \text{ g/mol} \quad M(\text{Fe}) = 55,85 \text{ g/mol}$$

**Berechnung mittels Größengleichungen:**

$$\text{a) Stoffmenge von Fe}_2\text{O}_3: n(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{m(\text{Fe}_2\text{O}_3)}{M(\text{Fe}_2\text{O}_3)} = \frac{178,3}{159,7} = 1,116 \text{ mmol}$$

$$\text{b) Stoffmenge von Fe: } n(\text{Fe}) = 2 \cdot n(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 2,233 \text{ mmol}$$

$$\text{c) Masse von Fe: } m(\text{Fe}) = n(\text{Fe}) \cdot M(\text{Fe}) = 2,233 \cdot 55,85 = \underline{\underline{124,7 \text{ mg Fe}}}$$

## Gehaltsangaben bei Mischungen

Die Bezeichnung "**Gehalt**" dient heute nur mehr als Oberbegriff zur qualitativen Beschreibung für die Zusammensetzung bei Mischungen oder Lösungen, solange keine Zahlenwerte und Einheiten angegeben werden.

Z.B.: "Bestimmung des Eisengehaltes einer Lösung."

In allen anderen Fällen sollte man genauer definierte Bezeichnungen verwenden. (Dazu gehört auch die Verwendung der vorgesehenen Abkürzungen und Formelzeichen!)

Bei Gehaltsangaben unterscheidet man prinzipiell zwei Möglichkeiten, nämlich die Angabe von **Anteilen** und die Angabe von **Konzentrationen**.

Die beiden Möglichkeiten sind durch die Dichte der Mischung miteinander verknüpft (welche allerdings nicht immer bekannt ist).

Der Begriff "**Anteil**" steht für den Quotienten aus einer der Größen wie **Masse**  $m(A)$  oder **Volumen**  $V(A)$  oder **Stoffmenge**  $n(A)$  oder **Teilchenzahl**  $N(A)$  für eine Portion des **Stoffes "A"** und der **Summe aller Größen** (mit gleicher Einheit) in der gesamten Mischung.

Es gelten daher die folgenden Definitionen:

$$\text{Massenanteil } w(A) = \frac{m(A)}{\sum m} = \frac{m(A)}{m(A) + m(B) + m(C) + \dots}$$

$$\text{Volumenanteil } \varphi(A)_{(\text{Phi})} = \frac{V(A)}{\sum V} = \frac{V(A)}{V(A) + V(B) + V(C) + \dots}$$

$$\text{Stoffmengenanteil } x(A) = \frac{n(A)}{\sum n} = \frac{n(A)}{n(A) + n(B) + n(C) + \dots}$$

(früher "Molenbruch" genannt)

$$\text{Teilchenzahlanteil } X(A) = \frac{N(A)}{\sum N} = \frac{N(A)}{N(A) + N(B) + N(C) + \dots}$$

Die **Angabe** der obigen Stoffanteile kann auf verschiedene Arten erfolgen. Welche der Möglichkeiten man wählt hängt meist davon ab, was im jeweiligen Arbeitsgebiet üblich ist.

Oft versucht man durch geeignete Auswahl auch nur handlichere Zahlenwerte zu erhalten:

### a) Als Bruchteil der Zahl 1:

(Die Angaben sind dimensionslos, weil sich die Einheiten weg kürzen.)

Z.B.:  $w(\text{NaCl}) = 0,2$  (z.B. 20%ige Kochsalzlösung)

$x(\text{MgCO}_3) = 0,5$  (z.B. im Dolomit)



**b) Mit gleichen Einheiten für Zähler- und Nennergrößen:**

Z.B.:  $w(\text{Fe}) = 0,55 \text{ kg/kg}$  (z.B. Metallgehalt im Erz)  
 $\varphi(\text{Hexan}) = 0,3 \text{ L/L}$  (z.B. in Lösungsmittelgemisch)

**c) Mit ungleichen Einheiten für Zähler- und Nennergrößen:**

Z.B.:  $w(\text{ZnO}) = 18,5 \text{ g/kg}$  (z.B. Weißpigment in Ölfarbe)  
 $\varphi(\text{Diglycol}) = 2,5 \text{ mL/L}$  (z.B. im Wein)

**d) Nach Multiplikation des Zahlenwertes nach a) mit 100 oder 1000 oder  $10^6$  usw. in Prozent oder Promille oder ppm usw.**

Z.B.:  $w(\text{Fe}) = 55\%$  (z.B. Metallgehalt in Erz)  
 $\varphi(\text{NO}_2) = 120 \text{ ppm}$  (z.B.  $\text{NO}_2$ -Gehalt im Abgas)  
 $x(\text{O}_2) = 20\%$  (z.B. in der Luft, "Mol-%")

**Anmerkung:** Bei Verwendung der Angabe "%" ohne weiteren Zusatz sind immer Massen-% gemeint (auch bei Flüssigkeiten und Gasen)! Will man eine andere Aussage (z.B. Volums-% oder Mol-%), so muss man das in jedem Fall angeben!

Alte Einheiten z.B. "Milligrammprozent" (= mg/100mL), wie sie z.B. in der Medizin zur Gehaltsangabe nach Blutuntersuchungen gerne verwendet werden (weil man dadurch so schöne handliche Zahlenangaben erhält), sollten in der Naturwissenschaft nicht mehr verwendet werden!

Der Begriff "**Konzentration**" steht für den Quotienten aus einer der Größen **Masse  $m(\text{A})$**  oder **Volumen  $V(\text{A})$**  oder **Stoffmenge  $n(\text{A})$**  oder **Teilchenzahl  $N(\text{A})$**  für eine Portion des **Stoffes "A"** und dem **Volumen der gesamten Mischung**. Der Begriff Konzentration ist also immer mit einer Volumenangabe verbunden! Es gelten daher die folgenden Definitionen:

$$\text{Massenkonzentration } \beta(\text{A}) = \frac{m(\text{A})}{V(\text{Mischung})}$$

übliche Einheiten:  $\text{kg/m}^3$   $\text{kg/L}$   $\text{g/L}$   $\text{mg/L}$   $\text{mg/mL}$

Anwendung: Hauptsächlich als Gehaltsangabe für Lösungen d.h. für flüssige, homogene Mischphasen. In der Praxis gerne für sog. "Stammlösungen", wenn man aliquote kleinere Mengen des gelösten Stoffes einsetzen will, weil dazu nur mehr eine Volumsmessung nötig ist. Sehr oft auch zur Angabe von Analyseergebnissen.

$$\text{Volumenkonzentration } \sigma(\text{A}) = \frac{V(\text{A})}{V(\text{Mischung})}$$

übliche Einheiten:  $\text{L/m}^3$   $\text{L/L}$   $\text{mL/L}$   $\mu\text{L/mL}$

Anwendung: ähnlich der Massenkonzentration  $\beta$

**Anmerkung:** Wenn der Mischvorgang beim Herstellen der Lösung ohne **Volumenkontraktion** verläuft, also wenn  $\sum V_i = V(\text{Mischung})$ , dann sind Volumenanteil  $\varphi$  und Volumenkonzentration  $\sigma$  gleich. (Und nur in diesen Fällen darf der mit 100 multiplizierte Zahlenwert als "Volumsprozent" bzw. "Vol.-%" bezeichnet werden.)

$$\text{Stoffmengenkonzentration } c(\mathbf{A}) = \frac{n(\mathbf{A})}{V(\text{Mischung})}$$

übliche Einheiten: mol/L mol/m<sup>3</sup> kmol/m<sup>3</sup> mmol/L mmol/mL μmol/mL

Anwendung: ähnlich der Massenkonzentration  $\beta$

**Anmerkung:** Da die Stoffmenge eine auf der Teilchenzahl basierende Mengenangabe ist, ergibt sich, dass in gleichen Volumina von Lösungen mit der selben "c" auch gleich viele Einzelteilchen (unabhängig von er Art der Teilchen) enthalten sind.

$$\text{Äquivalentkonzentration } c_{\text{eq}}(\mathbf{A}) = \frac{n(1/z \mathbf{A})}{V(\text{Mischung})}$$

übliche Einheiten: mol/L mol/m<sup>3</sup> kmol/m<sup>3</sup> mmol/L mmol/mL μmol/mL

Sie ist ein Sonderfall der Stoffmengenkonzentration, welche die Konzentration an gedachten Äquivalentteilchen pro Volumseinheit angibt. Der Zusammenhang zur "c(A)" besteht über die Wertigkeit oder die Oxidationszahländerung "z" bei der jeweiligen Anwendung.

Z.B.: KMnO<sub>4</sub>: z = 5

$$c(\text{KMnO}_4) = 0,02 \text{ mol/L} \triangle c_{\text{eq}}(\text{KMnO}_4) = c(1/5 \text{ KMnO}_4) = 0,1 \text{ mol/L}$$

**alte Bezeichnungsweisen:**

1 mol Äquivalentteilchen ... 1 val

z.B. 1 mol KMnO<sub>4</sub> ... 5 val KMnO<sub>4</sub>

$c_{\text{eq}}(\text{KMnO}_4) = 0,1 \text{ mol/L} \dots 0,1 \text{ val/L} \dots 0,1\text{-normale Lsg.} \dots 0,1\text{N Lsg.}$

$$\text{Teilchenzahlenkonzentration } C(\mathbf{A}) = \frac{N(\mathbf{A})}{V(\text{Mischung})}$$

## Sonderformen von Gehaltsangaben

Neben den bisher aufgeführten Gehaltsangaben gibt es noch einige weitere, welche nicht ganz in das bisher angewandte Schema passen. Eine Umrechnung in die anderen Gehaltsangaben ist oft schwierig bzw. nur bei Kenntnis der Dichte von Lösung oder Lösemittel möglich.

### Massenteile in 100 oder 1000 Teilen Lösungsmittel

Z.B.: X g Salz in 100 g Wasser.

Diese Form der Gehaltsangabe hat nur für sehr wenige Anwendungen Bedeutung. Üblich ist sie zur Angabe der Löslichkeit von Stoffen in irgendwelchen Lösemitteln. Zur Umrechnung in die oft gefragte Konzentration benötigt man die Dichte der Lösung.

$$\text{Molalität } b(\text{A}) = \frac{n(\text{A})}{m(\text{Lösemittel})} \quad (\text{früher meist "Kilogrammolarität" genannt})$$

übliche Einheiten: mol/kg mmol/g mmol/kg (Achtung: pro kg Lösungsmittel!)

Vorteil: absolut temperaturunabhängig

Anwendung: Manchmal bei besonders konzentrierten Lösungen. Meist aber in der physikalischen Chemie bei der Messung von kolligativen Eigenschaften wie Dampfdruckmessung, Kryoskopie, Ebullioskopie (z.B. zur Bestimmung der molaren Masse). (Dabei handelt es sich meist um sehr verdünnte Lösungen.)

### Mischungsverhältnisse

Diese Art von Gehaltsangaben führt sehr leicht zu Missverständnissen und sollte daher nicht oder nur mit Vorsicht verwendet werden.

Bei Flüssigkeiten sind immer Volumenteile (vor dem Mischen) gemeint, wenn keine näheren Angaben vorhanden sind.

Z.B.: HCl / H<sub>2</sub>O 1 : 3                      1 Vol.teil konz. HCl + 3 Vol.teile Wasser  
       verd. HCl / H<sub>2</sub>O 2 : 5                    2 Vol.teile verd. HCl + 5 Vol.teile Wasser

Bei Feststoffen sind immer Massenteile gemeint, wenn keine näheren Angaben vorliegen.

Anwendungen: Bei Wirkstoffverschnitten (z.B. Indikatoren), bei Aufschlussmischungen usw.

Probleme bei starken Verdünnungen:

Bei Angaben wie 1 : 10 wird oft eigentlich eine Mischung aus 1 Teil + 9 Teile gemeint! (Manchmal aber doch 1 Teil + 10 Teile.)

Richtiger wäre also eine Angabe wie 1 : 9 oder 1 + 9 oder 1 auf 10 !

Bei noch stärkerer Verdünnung wird dieser Schlampigkeitsfehler leider immer häufiger (Die Angabe ist dann oft "1 : 100" statt wie eigentlich gemeint 1 : 99) !

# Herstellung von Mischungen mit bestimmten Gehalten

## Vorbemerkungen

So praktisch **Konzentrationsangaben** bei der Arbeit sind, besitzen sie doch alle einen großen Nachteil, nämlich ihre **Temperaturabhängigkeit**.

Jede Volumenmessung muss bei der **Normtemperatur von 20 °C** bzw. der jeweils angegebenen Temperatur erfolgen. Bei Abweichung von dieser Normtemperatur ergibt sich bei verdünnten, wässrigen Lösungen pro Grad ein Fehler von ca. 0,02%.

Beim Mischen von verschiedenen Flüssigkeiten (Lösungen) ist das Volumen der Mischung meist kleiner als die Summe aller dazu benutzten Einzelvolumina.

Man nennt diese Erscheinung **Volumenkontraktion**.

Der Effekt ist umso größer, je stärker sich die Konzentrationen der zu mischenden Lösungen unterscheiden und hängt natürlich auch von der Art der jeweiligen Stoffe ab.

Mischt man z.B. 50 mL Wasser mit 50 mL konz. Schwefelsäure, so erhält man (nach dem Abkühlen) nicht 100 mL sondern nur 91,4 mL, was einer Kontraktion von 8,6 % entspricht.

Stellt man eine Mischung aus zwei Flüssigkeiten her (z.B. 100 mL aus 40 mL Flkt. A bzw. 60 mL Flkt. B), so gibt es drei Möglichkeiten:

- Vorlegen von Flüssigkeit A (40 mL) und Auffüllen mit Flüssigkeit B auf das gewünschte Endvolumen (100 mL): ergibt Konzentration von A, Konzentration von B ungenau definiert.
- Vorlegen von Flüssigkeit B (60 mL) und Auffüllen mit Flüssigkeit A auf das gewünschte Endvolumen (100 mL): ergibt Konzentration von B, Konzentration von A ungenau definiert.
- Mischen von Flüssigkeit A (40 mL) und Flüssigkeit B (60 mL): ergibt Volumenanteile von Flkt. A bzw. Flkt. B (0,4 bzw. 0,6). Das Endvolumen ist nicht genau definiert. ( $\leq 100$  mL)

Die drei erhaltenen Mischungen besitzen aber nur dann die selbe Zusammensetzung, wenn es keine Volumenkontraktion gibt!

Benötigt man genauere Mischungen, so arbeitet man besser mit Massenanteilen bzw. mit Massenprozenten, wodurch man auch von der Temperatur unabhängig wird!

Je verdünnter die Lösungen sind, desto geringer wird der Fehler durch Volumenkontraktion.

Die **Herstellung von Lösungen mit bestimmten Konzentrationen** erfolgt immer nach der gleichen Methode:

Die für das vorgesehene Volumen berechnete Masse (evtl. aus der vorgegebenen Stoffmenge ermittelt) wird in ein geeignetes, auf "Einguss" geeichtes Volumenmessgerät (vorzugsweise Messkolben oder Mensur) gebracht. Nach dem Lösen der Substanz in einem größeren Teil des Lösemittels (und einer eventuellen Temperaturkontrolle!) wird mit diesem auf das Endvolumen aufgefüllt. Nach gründlichem Mischen und einer Temperaturkontrolle wird der Flüssigkeitsstand eventuell nochmals korrigiert (Volumenkontraktion!).

**Anmerkung:** In vielen Fällen wird aus praktischen Erwägungen das Lösen der Substanz in einem anderen Gefäß erfolgen, und erst die so erhaltene konzentriertere Lösung quantitativ in das Messgefäß übergeführt.

Aufgabe: Herstellung von 20%iger Natronlauge ( $w(\text{NaOH}) = 20\%$ )

Dies erfolgt z.B. durch Auflösen von 20 g NaOH in 80 g Wasser.

(Man beachte: nur Massen, keine Volumsmengen !!!)

Man erhält so 100 g bzw. 82 mL Lösung mit einer Dichte von 1,22 g/mL.

Benötigt man 100 mL Lösung, so wird man 24,4 g NaOH in 97,6 g Wasser lösen.

Eine Volumenmessung kommt bei der Herstellung dieser Lösung nicht vor! Ganz falsch wäre es, 20 g NaOH in 100 mL Wasser zu lösen oder das Natriumhydroxid in weniger Wasser zu lösen und dann auf ein Endvolumen von 100 mL aufzufüllen! Wenn nötig muss man die Dichte für die jeweilige Lösung einer Tabelle entnehmen.

Aufgabe: Herstellung von ca. 1000 mL einer Mischung aus Propanol und Wasser mit einem Volumenanteil von  $\varphi(\text{Propanol}) = 0,2$  (20 Vol-%).

Man mischt dazu 200 mL Propanol mit 800 mL Wasser und erhält so etwas weniger als 1 Liter fertiges Gemisch.

Falsch wäre es, 200 mL Propanol mit Wasser auf ein Endvolumen von 1 Liter aufzufüllen!!!

Aufgabe: Benötigt werden ca. 500 mL einer Mischung aus Methanol und Ethanol, mit einem Stoffmengenanteil  $x(\text{Methanol}) = 0,40$ .

Die Mischung enthält also pro 0,4 mol Methanol noch 0,6 mol Ethanol.

Mit Hilfe der molaren Massen erhält man das Massenverhältnis in der Mischung:

$$M(\text{CH}_3\text{OH}) = 32,04 \text{ g/mol}; \quad M(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 46,07 \text{ g/mol}$$

$$m(\text{CH}_3\text{OH}) = 0,4 \cdot 32,04 = 12,82 \text{ g}; \quad m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 0,6 \cdot 46,07 = 27,64 \text{ g}$$

Je 40,46 g der Mischung bestehen also aus 12,82 g Methanol und aus 27,64 g Ethanol.

Nimmt man für diese Alkoholmischung eine Dichte von ca. 0,8 g/mL an, dann wären das ca.  $40,46 / 0,8 = 50,6$  mL. Um ca. 500 mL zu erhalten, wird man die 10-fache Menge mischen, also:

$$\underline{\underline{128,2 \text{ g Methanol und } 276,4 \text{ g Ethanol.}}$$

Aufgabe: Herzustellen sind 250 mL (0,25 l) einer wässrigen Salzlösung mit  $\beta(\text{NaCl}) = 10 \text{ g/L}$ .

$$\text{Einzuwägende Menge: } m(\text{NaCl}) = 10 \cdot 0,25 = 2,5 \text{ g}$$

Diese wird in einen 250-mL-Messkolben eingewogen und in etwas Wasser gelöst. Dann wird mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt.

Aufgabe: Herzustellen ist 1 Liter einer wässrigen Ag-Nitratlösung mit  $c(\text{AgNO}_3) = 0,02 \text{ mol/L}$ .

$$M(\text{AgNO}_3) = 169,88 \text{ g/mol}$$

$$\text{Einzuwägende Menge: } 169,88 \cdot 0,02 = \underline{\underline{3,3976 \text{ g Silbernitrat}}}$$

Diese wird in einen 1000-mL-Messkolben eingewogen und in etwas Wasser gelöst. Dann wird mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt.

Aufgabe: Vorhanden ist eine verdünnte Schwefelsäure mit  $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \text{ mol/L}$ .  
Daraus herzustellen ist 1 Liter einer Schwefelsäuretiterlösung mit  
 $c_{\text{eq}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1 \text{ mol/L} \triangle c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,05 \text{ mol/L} = 50 \text{ mmol/L}$ .

Für 1 Liter der herzustellenden Titerlösung benötigt man 50 mmol  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

1 mL der Ausgangslösung enthält 2 mmol  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

50 mmol sind daher in  $50 / 2 = 25 \text{ mL}$  enthalten.

Man wird daher 25 mL der Ausgangslösung in einem Messkolben auf ein Endvolumen von 1000 mL auffüllen.

Aufgabe: Vorhanden ist eine NaOH-Stammlösung mit  $\beta(\text{NaOH}) = 20,0 \text{ g/L}$ .  
Daraus herzustellen sind 0,5 Liter einer NaOH-Lösung mit  $c(\text{NaOH}) = 0,05 \text{ mol/L}$ .  
 $M(\text{NaOH}) = 40,00 \text{ g/mol}$

Benötigte NaOH-Menge:

In 0,5 L sollen 0,025 mol NaOH enthalten sein,

das entspricht (wegen  $m = M \cdot n$ )  $40,00 \cdot 0,025 = 1 \text{ g NaOH}$

Benötigtes Volumen an Stammlösung:

1 ml Stammlösung enthält 20 mg NaOH. 1000 mg sind daher in  $1000 / 20 = 50 \text{ ml}$  enthalten.

50 mL der Stammlösung werden daher auf 500 mL in einem Messkolben mit Wasser aufgefüllt.

Aufgabe: Herzustellen ist 1 Liter einer HCl-Lösung mit  $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol/L}$ . Vorhanden ist konzentrierte Salzsäure mit  $w(\text{HCl}) = 0,36$  (36 %) und einer Dichte von  $1,18 \text{ g/mL}$ .  
 $M(\text{HCl}) = 36,46 \text{ g/mol}$

Benötigte HCl-Menge für 1 Liter:

Wegen  $m = M \cdot n \Rightarrow m(\text{HCl}) = 36,46 \cdot 0,1 = 3,646 \text{ g}$

Benötigte Menge an konz. HCl:

1 g konz. HCl-Lösung  $\triangle 0,36 \text{ g HCl}$

$\Rightarrow 3,646 \text{ g HCl} \triangle 3,646 / 0,36 = 10,13 \text{ g konz. Lsg.}$

Wegen  $d = m/V$  (also  $V = M/d$ ) entspricht das bei einer Dichte von  $1,18 \text{ g/mL}$ :

$10,13 / 1,18 = 8,58 \text{ mL der konz. HCl-Lösung.}$

Man wird also 10,13 g bzw. 8,58 mL der konzentrierten HCl in einen 1-Liter-Messkolben bringen und diesen dann mit Wasser auffüllen.

**Anmerkung:** Man beachte, dass sowohl die Massenkonzentration wie auch die Dichte die gleiche Einheit besitzen (nämlich Masse / Volumen z.B. g/L oder g/mL). Bei den Berechnungen haben diese beiden Größen aber nichts miteinander zu tun und dürfen niemals miteinander verwechselt werden!!! (Obwohl natürlich die Dichte einer Lösung auch von deren Massenkonzentration abhängt.)

## Dichte von Lösungen

Die Dichte ist als das Verhältnis von Masse / Volumen definiert.

Als übliche Einheiten ergeben sich daher:  $\text{kg/m}^3$   $\text{g/L}$   $\text{kg/dm}^3$   $\text{g/mL}$ .

Als übliches Formelzeichen verwendet man " $d_{20^\circ}$ " oder " $\rho_{20^\circ}$ ".

Zu unterscheiden ist die Dichte vom Begriff "Spezifisches Gewicht", welcher als Verhältnis von Gewicht / Volumen definiert ist. (Einheit:  $\text{N/cm}^3$ )

Da die Erdbeschleunigung nicht an jedem Ort gleich ist, gilt das auch für das Spezifische Gewicht. Man sollte diesen Begriff im naturwissenschaftlichen Bereich daher besser nicht mehr verwenden.

Die Dichte einer Lösung wird hauptsächlich von zwei Parametern beeinflusst:

### 1. von der Temperatur

Daher muss man bei Dichteangaben auch immer die Temperatur angeben, was z.B. als Index beim Formelzeichen geschieht.

Ist keine Temperatur angegeben, so werden  $20^\circ\text{C}$  angenommen.

### 2. von der Konzentration des gelösten Stoffes

In den meisten Fällen steigt die Dichte mit zunehmender Konzentration des gelösten Stoffes. Ausnahmen sind z.B. Ammoniaklösungen und Lösungen von vielen organischen Lösungsmitteln in Wasser.

Aus der Dichte einer Lösung kann mit Hilfe von Tabellen auf die Konzentration des gelösten Stoffes geschlossen werden. Bei manchen wichtigen Stoffen wird oft statt deren Konzentration die jeweilige Dichte angegeben.

Beispiele:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :  $d_{20^\circ} = 1,84 \text{ g/mL}$  ... ca. 97%ige  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ("konz. Schwefelsäure")

$\text{HCl}$ :  $d_{20^\circ} = 1,18 \text{ g/mL}$  ... ca. 36%ige  $\text{HCl}$  ("konz. Salzsäure")

$\text{HNO}_3$ :  $d_{20^\circ} = 1,40 \text{ g/mL}$  ... ca. 67%ige  $\text{HNO}_3$  ("konz. Salpetersäure")

$d_{20^\circ} = 1,52 \text{ g/mL}$  ... 100%ige  $\text{HNO}_3$  ("konz. rauchende S.")

$\text{H}_3\text{PO}_4$ :  $d_{20^\circ} = 1,71 \text{ g/mL}$  ... ca. 85%ige  $\text{H}_3\text{PO}_4$

$\text{NH}_3$ :  $d_{20^\circ} = 0,91 \text{ g/mL}$  ... ca. 25%ige  $\text{NH}_3$ -Lsg. ("konz.  $\text{NH}_3$ ")

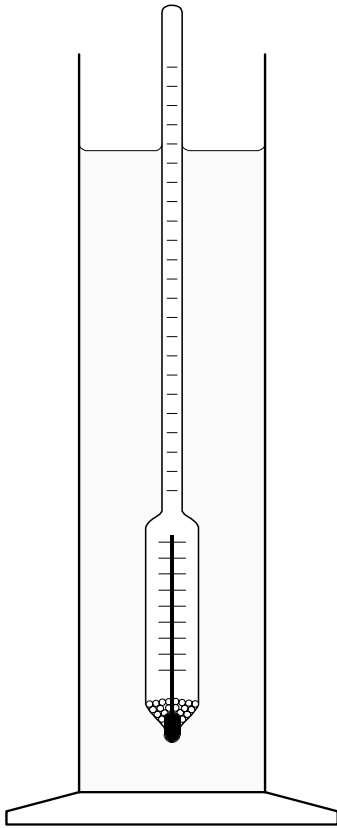
$\text{NaOH}$ :  $d_{20^\circ} = 1,36 \text{ g/mL}$  ... ca. 33%ige  $\text{NaOH}$ -Lsg.

("konz.  $\text{NaOH}$ " des Handels)

## Alte Dichteangaben

Von den vielen früher üblichen Angaben zur Dichte ist in vielen Arbeitsbereichen nur noch eine üblich, nämlich die Angabe in "**Grad Baumé**" (°Bé).

Die direkte Messung erfolgt mit Hilfe eines sogenannten **Aräometers** (Senkwaage, Spindel).



Das Gerät besteht aus einem langen, dünnen Glasrohr, an welchem sich die °Bé ablesen lassen ("Stängel"). Den unteren Teil bildet ein Schwimmkörper mit einer Beschwerung aus Blei oder Quecksilber. Bei guten Geräten ist in den Schwimmkörper ein Thermometer eingebaut.

Die Skalenwerte wurden dabei mit Hilfe einer 10%igen Kochsalzlösung festgelegt:

Für Lösungen mit  $d_{15^\circ} \geq 1,0$ :

0°Bé ... reines Wasser    10°Bé ... 10%ige NaCl-Lösung

Für Lösungen mit  $d_{15^\circ} \leq 1,0$ :

10°Bé ... reines Wasser    0°Bé ... 10%ige NaCl-Lösung

Für höhere und tiefere Dichtewerte wird am Stängel linear extrapoliert. (Also nicht z.B. eine 20%ige NaCl-Lösung zur Kalibrierung von Skalenwert 20°Bé verwendet!)

Wie früher bei allen Dichteangaben üblich wurde bei einer Temperatur von 15°C gearbeitet. Eine annähernde Umrechnung auf heute gültige Dichteangaben ist mit folgenden Formeln möglich:

Für Dichtewerte  $\geq 1,0$ :

$$d_{15^\circ} = \frac{144,3}{144,3 - \text{°Bé}}$$

$$d_{20^\circ} = \frac{145}{145 - \text{°Bé}}$$

Für Dichtewerte  $\leq 1,0$ :

$$d_{15^\circ} = \frac{144,3}{144,3 + \text{°Bé}}$$

$$d_{20^\circ} = \frac{145}{145 + \text{°Bé}}$$

In vielen alten Rezepturen erfolgen die Konzentrationsangaben der verwendeten Lösungen durch Angabe der jeweiligen °Bé.

Wichtige Beispiele:

Schwefelsäure 66°Bé ... konz. Schwefelsäure

Natronlauge 38°Bé ... ca. 33%ige NaOH ("konz. NaOH" des Handels)



# Mischen von Lösungen mit verschiedenem Gehalt

## Problemstellung

Im Laborbetrieb kommt es häufig vor, dass aus einer vorhandenen konzentrierteren Lösung durch verdünnen eine Lösung mit vorgegebener geringerer Konzentration herzustellen ist.

Manchmal muss auch eine vorhandene verdünnte Lösung durch Zusatz einer konzentrierteren Lösung auf einen gewünschten höheren Gehalt gebracht werden.

Mischt man mehrere Lösungen mit unterschiedlichem Gehalt, so liegt der Gehalt der Mischung irgendwo zwischen dem höchsten und dem niedersten Gehalt der Ausgangslösungen und lässt sich berechnen.

## Berechnung

Ganz allgemein ergibt sich der Gehalt der Mischlösung als Quotient aus der gelösten Substanzmenge und der Lösungsmenge (LM).

(Also z.B. 14 g Substanz pro 3,5 Liter Lösung  $\Rightarrow$  4 g/L. Die **Einheiten** für Gehalt, Substanzmenge und Lösungsmenge sind dabei zueinander passend und sinnvoll zu wählen!!!)

Für die Angabe der **Lösungsmenge** wählt man entweder eine Volumsangabe oder eine Massenangabe. Es gilt:

$$V_1 + V_2 + V_3 + \dots = V_{\text{Misch.}} \quad (\text{Gl. 1a})$$

bzw. 
$$m_1 + m_2 + m_3 + \dots = m_{\text{Misch.}} \quad (\text{Gl. 1b})$$

Für die Angabe der **Substanzmenge** sind sowohl die Angabe der Masse als auch die Angabe der Stoffmenge sinnvolle Möglichkeiten.

Die Substanzmenge in jedem zugesetzten Mischungsanteil erhält man aus der Beziehung:

$$\text{Gehalt} \times \text{Lösungsmenge} = \text{Substanzmenge} \quad (\text{Gl. 2})$$

$$(\text{Also z.B. } 4 \text{ g/L} \times 3,5 \text{ L} = 14 \text{ g})$$

Beispiele:

$$\beta = 25 \text{ g/dm}^3 \quad V = 0,2 \text{ dm}^3 \quad \Rightarrow \quad m = 25 \text{ g/dm}^3 \cdot 0,2 \text{ dm}^3 = 5 \text{ g}$$

$$c = 2 \text{ mmol/mL} \quad V = 40 \text{ mL} \quad \Rightarrow \quad n = 2 \text{ mmol/mL} \cdot 40 \text{ mL} = 80 \text{ mmol}$$

$$w_i = 0,2 \quad m_{\text{ges.}} = 1,5 \text{ kg} \quad \Rightarrow \quad m_i = 0,2 \cdot 1,5 \text{ kg} = 0,3 \text{ kg}$$

Die **Substanzmenge** in der fertigen Mischung ergibt sich dann als Summe aller Einzelzusätze:

$$\text{Gehalt}_1 \cdot \text{LM}_1 + \text{Gehalt}_2 \cdot \text{LM}_2 + \dots = \text{Gesamtsubst. in der Misch.}$$

Durch Anwendung von Gleichung 2 (seitenvertauscht) erhält man:

$$\text{Gehalt}_1 \cdot \text{LM}_1 + \text{Gehalt}_2 \cdot \text{LM}_2 + \dots = \text{Gehalt}_{\text{Misch.}} \cdot \text{LM}_{\text{Misch.}}$$

Setzt man für die Lösungsmenge Gleichung 1a bzw. Gleichung 1b ein so erhält man schließlich die sogenannte **Mischungsgleichung**:

$$\text{Gehalt}_1 \cdot V_1 + \text{Gehalt}_2 \cdot V_2 + \dots = \text{Gehalt}_{\text{Misch.}} \cdot (V_1 + V_2 + \dots)$$

bzw.

$$\text{Gehalt}_1 \cdot m_1 + \text{Gehalt}_2 \cdot m_2 + \dots = \text{Gehalt}_{\text{Misch.}} \cdot (m_1 + m_2 + \dots)$$

**Beispiel:** Vorhanden sind zwei Salzlösungen mit  $w_1 = 0,1$  und  $w_2 = 0,4$   
Herzustellen sind 500 g Salzlösung mit  $w_{\text{Misch.}} = 0,2$ .  
Zu berechnen sind die dafür zu mischenden Mengen  $m_1$  bzw.  $m_2$ .

*Masse der Mischung:*  $m_{\text{Misch.}} = 500 = m_1 + m_2$

*eine Unbekannte wegbringen:*  $m_1 = 500 - m_2$  (bzw.  $m_2 = 500 - m_1$ )

*einsetzen in Mischungsgleichung:*  $0,1 \cdot m_1 + 0,4 \cdot m_2 = 0,2 \cdot 500$

*einsetzen für  $m_1$ :*  $0,1 \cdot (500 - m_2) + 0,4 \cdot m_2 = 0,2 \cdot 500$

*Lösen der Gleichung:*  $50 - 0,1 m_2 + 0,4 m_2 = 100$   
 $0,3 m_2 = 100 - 50$

*daraus ergibt sich:*  $m_2 = 50 / 0,3 = 166,7$   
 $m_1 = 500 - 166,7 = 333,3$

Man wird also 333,3 g der Lösung 1 mit 166,7 g der Lösung 2 mischen, um 500 g der gewünschten Lösung zu erhalten.

**Beispiel:** Man mischt 500 mL einer Zuckerlösung mit 5 g/L und 300 mL einer Zuckerlösung mit 2 g/L. Zu berechnen ist die Konzentration der Mischung.

*Einsetzen in die Mischungsgleichung und lösen der Gleichung:*

$$5 \cdot 500 + 2 \cdot 300 = \beta_{\text{Misch.}} \cdot (500 + 300)$$

$$2500 + 600 = \beta_{\text{Misch.}} \cdot 800$$

$$\beta_{\text{Misch.}} = 3100 / 800 = 3,875$$

Die fertige Mischung enthält also 3,875 g/L Zucker.

**Beispiel:** Man füllt 80 mL 12-molare Salzsäure mit Wasser auf 1 Liter auf.  
Zu berechnen ist  $c(\text{HCl})$  nach dem Verdünnen.

*Einsetzen in die Mischungsgleichung und lösen der Gleichung:*

$$12 \cdot 80 + 0 \cdot 920 = c_{\text{Misch.}} \cdot 1000$$

$$960 + 0 = c_{\text{Misch.}} \cdot 1000$$

$$c_{\text{Misch.}} = 960 / 1000 = 0,96$$

Die fertige Mischung enthält somit 0,96 mol/L HCl.

**Beispiel:** Man mischt 5 Liter 4-molare Natronlauge mit 1 Liter einer 0,5-molaren Natronlauge und 3 Liter Wasser. Zu berechnen ist  $c(\text{NaOH})$  in der Mischung.

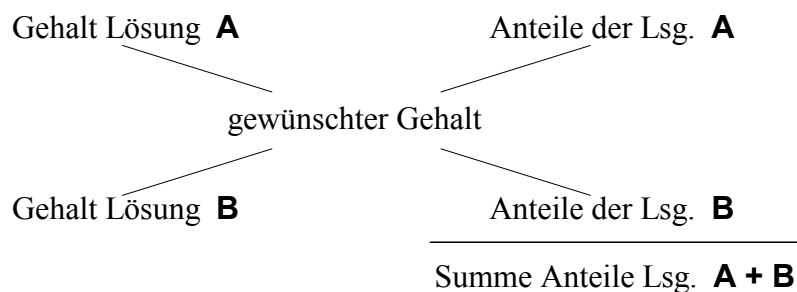
*Einsetzen in die Mischungsgleichung und lösen der Gleichung:*

$$\begin{aligned} 4 \cdot 5 + 0,5 \cdot 1 + 0 \cdot 3 &= c_{\text{Misch.}} \cdot (5 + 1 + 3) \\ 20 + 0,5 + 0 &= c_{\text{Misch.}} \cdot 9 \\ c_{\text{Misch.}} &= 20,5 / 9 = 2,278 \end{aligned}$$

Die fertige Mischung enthält 2,278 mol/L NaOH (ohne Berücksichtigung der Volumenkontrakt.).

In vielen Fällen, wenn es sich um das Mischen von nur **zwei Lösungen** handelt und sowohl der Gehalt der Ausgangslösungen wie auch der gewünschte Gehalt bekannt sind, kann man zur Berechnung statt der Mischungsgleichung das etwas einfachere **Mischungskreuz** verwenden.

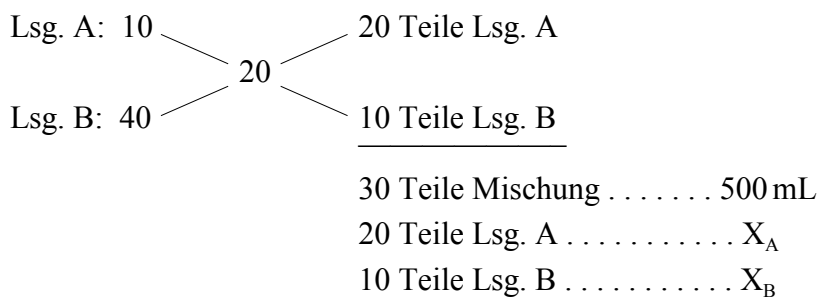
Das **Mischungskreuz** ist in allgemeingültiger Form folgendermaßen definiert:



Man erhält die für die gewünschte Mischung nötigen Anteile der Ausgangslösungen, in dem man in der Diagonale jeweils die Differenz zwischen Ausgangsgehalt und gewünschtem Gehalt bildet. (Berechnet werden dabei aber immer die Anteile der jeweils anderen Lösung!!!)

Ist die Menge der gewünschten Mischung vorgegeben, so muss man in einem zweiten Rechenschritt aus den vorher errechneten Mischungsanteilen auf die jeweiligen Mengen umrechnen (z.B. mittels Schlussrechnungen).

**Beispiel:** Vorhanden sind zwei Lösungen: Lsg. A: 10 g/L Lsg. B: 40 g/L.  
Durch Mischen sollen daraus 500 mL einer Lösung mit 20 g/L hergestellt werden.  
(Volumenkontraktion wird ignoriert!)



Die sich aus dem Mischungskreuz ergebenden 30 Teile an Mischung entsprechen also dem gewünschten Volumen von 500 mL Lösung. Daher gilt (Schlussrechnung):

$$X_A = \frac{500 \cdot 20}{30} = \underline{\underline{333,3 \text{ mL Lsg. A}}}$$

$$X_B = 500 - 333,3 = \underline{\underline{166,7 \text{ mL Lsg. B}}}$$

Beispiel: Wieviele mL konz. Salzsäure (12-molar) muss man mit Wasser auf 1 Liter verdünnen, um eine 2-molare Salzsäure zu erhalten?

konz. HCl:	12	\	2	/	2 Teil konz. HCl
Wasser:	0	/	2	\	10 Teile Wasser
					12 Teile verd. HCl . . . . . 1000 mL
					2 Teile konz. HCl . . . . . X
					-----
					$X = \frac{1000 \cdot 2}{12} = \underline{\underline{166,7 \text{ mL konz. HCl}}}$

Beispiel: Vorhanden sind 15 kg 3%ige Natronlauge. Da aber eine 5%ige Natronlauge benötigt wird, soll durch Zusatz von 32%iger NaOH auf die gewünschte Konzentration "aufgefettet" werden, ohne dass Verluste entstehen. Wieviel von dieser konz. Natronlauge muss zugesetzt werden?

verd. NaOH:	3	\	5	/	27 Teile verd. NaOH
konz. NaOH:	32	/	5	\	2 Teile konz. NaOH

*Die 27 Teile verd. NaOH entsprechen den vorhandenen 15 kg. Die zuzusetzenden 2 Teile konz. NaOH errechnen sich durch eine einfache Schlussrechnung:*

27 Teile	. . . . .	15 kg
2 Teile	. . . . .	X
		-----
		$X = \frac{15 \cdot 2}{27} = \underline{\underline{1,11 \text{ kg konz. NaOH}}}$

## Umrechnung von Gehaltsgrößen

Bei allen Umrechnungen sollten wenn möglich **Größengleichungen** und keine Schlussrechnungen verwendet werden. Bei Zwischenergebnissen **muss** es möglich sein, die jeweiligen Einheiten anzugeben.

**Beispiel:** Wieviele g/L NaCl enthält eine 5-molare Kochsalzlösung?  $M(\text{NaCl}) = 58,45 \text{ g/mol}$

$$\beta = \frac{m(\text{NaCl})}{V(\text{Lsg.})} = \frac{n \cdot M}{1} = \frac{5 \cdot 58,45}{1} = \underline{\underline{292,25 \text{ g/L}}}$$

$$\left( \begin{array}{l} \text{weniger formell gerechnet:} \\ 5 \text{ mol NaCl} \triangleq n \cdot M = 5 \cdot 58,45 = 292,25 \text{ g NaCl} \Rightarrow 5 \text{ mol/L} \triangleq 292,25 \text{ g/L} \end{array} \right)$$

**Beispiel:** Wässrige Kalilauge mit  $\beta(\text{KOH}) = 392,7 \text{ g/L}$  und  $\rho_{20^\circ} = 1,30 \text{ g/mL}$ .  
Wie groß ist ihr Massenanteil  $w(\text{KOH})$  ?

*1 Liter der Lösung besitzt eine Masse von 1300 g und enthält 392,7 g KOH.*

$$w(\text{KOH}) = \frac{m(\text{KOH})}{\Sigma(m)} = \frac{392,7}{1300} = \underline{\underline{0,3021}} \dots \underline{\underline{30,21\%}}$$

**Beispiel:** Konzentrierte Salpetersäure ist 67%ig ( $w(\text{HNO}_3) = 0,67$ ) und besitzt eine Dichte von  $\rho_{20^\circ} = 1,40 \text{ g/mL}$ . Wie groß ist  $\beta(\text{HNO}_3)$  ?

*1 Liter der konz. Salpetersäure besitzt eine Masse von 1400 g. ( $\Sigma m(\text{H}_2\text{O}) + m(\text{HNO}_3)$  !)*

*Davon sind 67%  $\text{HNO}_3$ . Für 1 Liter gilt:*

$$m(\text{HNO}_3) = \Sigma m \cdot w(\text{HNO}_3) = 1400 \cdot 0,67 = 938 \text{ g} \Rightarrow \beta(\text{HNO}_3) = \underline{\underline{938 \text{ g/L}}}$$

$$\left( \begin{array}{l} \text{weniger formell gerechnet:} \\ 1 \text{ L Lsg.} \triangleq 1400 \text{ g Lsg. davon } 67\%: 1400 \cdot 0,67 = 938 \text{ g HNO}_3 \Rightarrow \beta(\text{HNO}_3) = 938 \text{ g/L} \end{array} \right)$$

**Beispiel:** Konzentrierte Salzsäure ist 37%ig ( $w(\text{HCl}) = 0,37$ ) und besitzt eine Dichte von  $\rho_{20^\circ} = 1,18 \text{ g/mL}$ . Welches Volumen dieser Lösung enthält 1 g HCl ?

*1 Liter der konz. HCl besitzt eine Masse von 1180 g. Davon sind 37% HCl.*

*1 Liter enthält:  $\Sigma m \cdot w(\text{HCl}) = 1180 \cdot 0,37 = 436,6 \text{ g HCl}$*

*1 g HCl befinden sich daher in:  $1000 / 436,6 = \underline{\underline{2,290 \text{ mL}}}$  der Lösung.*

$$\left( \begin{array}{l} \text{weniger formell gerechnet:} \\ 1 \text{ L Lsg.} \triangleq 1180 \text{ g HCl-Lsg. davon } 37\% \text{ HCl: } 1180 \cdot 0,37 = 436,6 \text{ g HCl (pro 1000 mL)} \\ \Rightarrow 1 \text{ g HCl sind daher in } 1000 / 436,6 = 2,290 \text{ ml der Lösung} \end{array} \right)$$

**Beispiel:** Wieviel prozentig ist eine 1,5-molare Sodalösung mit  $\rho_{20^\circ} = 1,145 \text{ g/mL}$  ?  
 $M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106,0 \text{ g/mol}$

Die benötigte Masse der Soda errechnet sich als Produkt der Stoffmenge und der molaren Masse, die Masse der Lösung als Produkt aus Volumen (also 1000 mL) und Dichte:

$$w(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{m(\text{Lsg.})} = \frac{n \cdot M}{V \cdot \rho_{20^\circ}} = \frac{1,5 \cdot 106,0}{1000 \cdot 1,145} = \frac{159,0}{1145} = 0,1389$$

Die Sodalösung ist also 13,89%ig.

$$\left( \begin{array}{l} \text{weniger formell gerechnet:} \\ 1 \text{ L Lösung enthält } n \cdot M = 1,5 \cdot 106,0 = 159,0 \text{ g Soda.} \\ \text{Diese sind in 1145 g Lösung. } \Rightarrow w = \frac{m(\text{Soda})}{m(\text{Lsg.})} = \frac{159,0}{1145} = 0,1389 \dots 13,89\% \end{array} \right)$$

**Beispiel:** Vorhanden ist eine Phosphorsäure mit  $\beta(\text{H}_3\text{PO}_4) = 486 \text{ g/L}$ . Wie groß ist ihre Stoffmengenkonzentration  $c(\text{H}_3\text{PO}_4)$  ?  $M(\text{H}_3\text{PO}_4) = 98,00 \text{ g/mol}$

Die vorhandene Stoffmenge der Phosphorsäure errechnet sich als Quotient der Masse pro Liter und der molaren Masse; ( $\Rightarrow V = 1 \text{ Liter}$ )

$$n(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{m(\text{H}_3\text{PO}_4)}{M(\text{H}_3\text{PO}_4)} = \frac{486}{98,00} = 4,959 \text{ mol}$$

$$c(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{n(\text{H}_3\text{PO}_4)}{V} = \frac{4,959}{1} = \underline{\underline{4,959 \text{ mol/L}}}$$

$$\left( \begin{array}{l} \text{weniger formell gerechnet:} \\ 486 \text{ g H}_3\text{PO}_4 \triangleq 486 / 98 = 4,96 \text{ mol H}_3\text{PO}_4 \text{ (in 1 Liter)} \Rightarrow c(\text{H}_3\text{PO}_4) = 4,96 \text{ mol/L} \end{array} \right)$$

**Beispiel:** Eine Lösung enthält 24,0 g/L Eisen(III)-chlorid. Wie groß ist  $c(\text{Cl}^-)$  in der Lösung?  
 $M(\text{FeCl}_3) = 162,21 \text{ g/mol}$

Man berechnet am besten zuerst die Stoffmenge an  $\text{FeCl}_3$ :

$$n(\text{FeCl}_3) = \frac{m(\text{FeCl}_3)}{M(\text{FeCl}_3)} = \frac{24,0}{162,21} = 0,148 \text{ mol}$$

Dann rechnet man auf die Chloridkonzentration um:

$$n(\text{Cl}^-) = 3 \cdot n(\text{FeCl}_3) = 3 \cdot 0,148 = 0,4439 \text{ mol}$$

Da sich alle Mengen auf 1 Liter beziehen gilt auch  $c(\text{Cl}^-) = 0,4439 \text{ mol/L}$

# Redoxreaktionen

## Wertigkeit und Oxidationsstufe

Def.: Die **Wertigkeit** eines Atoms gibt an, wieviele H-Atome dieses Atom binden oder ersetzen kann. Wasserstoffatome werden dabei immer als einwertig festgelegt.

Die Verwendung des Begriffes "**Bindigkeit**" wäre besser, weil in Strukturformeln die Anzahl der von einem Atom weggehenden Bindungsstriche angegeben wird.

Der Begriff der Wertigkeit reicht für viele Fälle nicht ganz aus und man hat daher die sogenannte **Oxidationsstufe** bzw. **Oxidationszahl** eingeführt. Diese gibt zusätzlich an, ob die jeweilige Wertigkeit durch Aufnahme oder durch Abgabe von Elektronen erreicht wird. Dadurch erreichen die einzelnen Atome eine entsprechende negative oder positive Teilladung.

Zahlenmäßig entspricht die Oxidationsstufe daher in den meisten Fällen der jeweiligen Wertigkeit, die man zusätzlich mit dem zutreffenden Vorzeichen versieht. (Aber nicht immer!)

## Festlegung der Oxidationsstufe

Bei **Ionenbindungen** ist die Festlegung einfach, weil wirklich Elektronen abgegeben oder aufgenommen werden. Die Oxidationsstufe entspricht daher der jeweiligen Ionenladung.

Z.B.:  $\text{CaCl}_2$  Oxidationsstufen: Ca ... +2 Cl ... -1

Bei **Atombindungen** benützt man zur Festlegung der Oxidationsstufen die Tatsache, dass die einzelnen Atomarten die **Bindungselektronenpaare** unterschiedlich stark anziehen.

Ein Bindungselektronenpaar zwischen zwei verschiedenen Atomen befindet sich daher nicht genau in der Mitte sondern näher beim Atom mit der höheren Anziehungskraft. (Im bindenden Molekülorbital besteht auf der Seite dieses Atoms eine höhere Aufenthaltswahrscheinlichkeit für das Elektronenpaar.)

Nach **Linus Pauling** nennt man die Anziehungskraft eines Atoms auf Elektronenpaare seine **Elektronegativität**. Man bewertet diese mit Zahlen zwischen 4,0 für die höchste und 0,0 für gar keine Anziehungskraft.

In den Hauptgruppen des Periodensystems nehmen die Werte für die Elektronegativität von rechts oben nach links unten ab:

F ... 4,0 O ... 3,5 N ... 3,0 Cl ... 3,0 Br ... 2,8 I ... 2,5 S ... 2,5

C ... 2,5 H ... 2,1 P ... 2,1 B ... 2,0 Si ... 1,8 Al ... 1,5

Schwermetalle (Haupt- und Nebengruppen) ... meist 1,5 – 2,1

Alkali- und Erdalkalimetalle ... 1,5 – 0,7

Zur Festlegung der Oxidationsstufe stellt man sich nun einfach vor, dass das Atom mit der höheren Anziehungskraft das Elektronenpaar ganz zu sich zieht. Man stellt sich also das betrachtete Molekül als vollständig aus Ionen aufgebaut vor und teilt so jedem Atom die der gedachten Ionenladung entsprechende Oxidationszahl zu.

Folgende **Regeln für die Festlegung der Oxidationsstufe** lassen sich aus den obigen Feststellungen zusammenfassen:

- Durch Abgabe von  $e^-$  ergibt sich die entsprechende positive Oxidationsstufe, durch Aufnahme von  $e^-$  die entsprechende negative Oxidationsstufe für das betrachtete Atom.
- Die Summe aller Oxidationszahlen in einem neutralen Molekül ist null, in einem Ion entspricht diese Summe der Ionenladung.
- Bindungen zwischen gleichartigen Atomen zählen als Oxidationsstufe 0 .  
(Bei diesen befindet sich das bindende Elektronenpaar ja genau in der Mitte. In Elementmolekülen sind die Atome daher je nach der Anzahl der Bindungselektronenpaare 1-wertig, 2-wertig oder 3-wertig, besitzen aber die Oxidationsstufe 0 !  $\Rightarrow$  Wertigkeit und Oxidationszahl sind nicht gleich.)
- Fluor besitzt immer die Oxidationszahl  $-1$ , Sauerstoff fast immer  $-2$ .

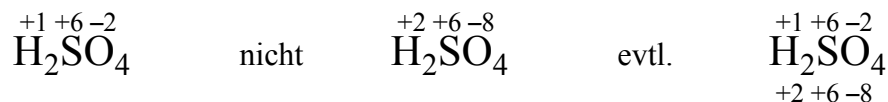
Zur **Schreibweise von Oxidationszahlen** wurde festgelegt, dass man diese bei chemischen Formeln **mit Vorzeichen und Zahl jeweils über das betreffende Elementsymbol** schreibt.

Die Angabe bezieht sich dabei aber immer auf **ein Atom** des Elements, auch wenn etwa in einer Summenformel mehrere gleiche Atome vorhanden sind.

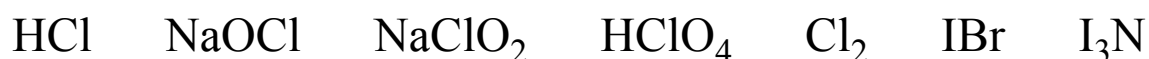
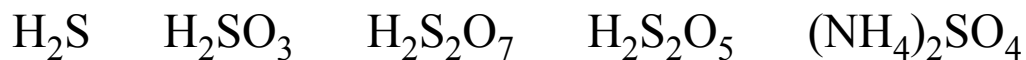
Für die Zahl verwendet man heute meist arabische Ziffern, weil die früher üblichen römischen Zahlenzeichen oft Platzprobleme verursachen.

Benötigt man als Hilfe bei der Berechnung das jeweilige Vielfache von Oxidationszahlen, so kann man diese unter die Elementsymbole schreiben.

Beispiel:



### Übungsbeispiele:





Die Vorgänge **Oxidation** bzw. **Reduktion** lassen sich nun wesentlich besser und umfassender definieren (auch wenn weder Sauerstoff noch Wasserstoff gegenwärtig sind):

**Oxidation:** Elektronenabgabe bzw. **Erhöhung der Oxidationsstufe**

**Reduktion:** Elektronenaufnahme bzw. **Verminderung der Oxidationsstufe**

Man beachte, dass sich die Feststellung immer auf einzelne Atome und nicht auf das ganze Molekül oder den Stoff bezieht!

## Oxidations- und Reduktionsreaktionen

Da die bei einer Oxidation abgegebenen Elektronen von irgend einem anderen Atom aufgenommen werden müssen, ist eine Oxidation ohne die gleichzeitige Reduktion eines anderen Atoms (meist in einem anderen Stoff) nicht möglich.

Man spricht daher von sogenannten **Redoxreaktionen**.

Die genaue Beschreibung des Vorganges erfolgt durch **Redoxgleichungen**.

## Aufstellen von Redoxgleichungen

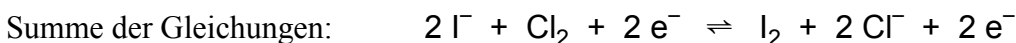
Zu Beginn dieser oft als schwierig empfundenen Aufgabe ist festzulegen, welches Atom der Reaktionspartner Elektronen abgibt, also oxidiert wird, und welches Atom der Reaktionspartner Elektronen aufnimmt, also reduziert wird. Zum Aufstellen der Gleichung selbst werden verschiedene Möglichkeiten empfohlen.

### a) Mit Hilfe von getrennten Elektronenübergängen:

Bei dieser Methode erscheint es vorteilhaft, den Oxidationsvorgang und den Reduktionsvorgang in zwei Einzelreaktionen zu trennen. Um die Übersichtlichkeit zu erhöhen kann man dabei auch alle Ionen oder Moleküle weglassen, die am eigentlichen Redoxvorgang nicht beteiligt sind.

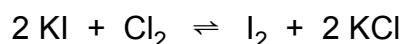
Man stellt also zuerst zwei getrennte Gleichungen auf, welche dann zur eigentlichen Redoxgleichung addiert werden. In dieser werden zum Abschluss Teilchen welche auf beiden Seiten aufscheinen (z.B.  $e^-$ ) gekürzt.

Beispiel: Umsetzung von Kaliumiodid mit Chlorwasser:

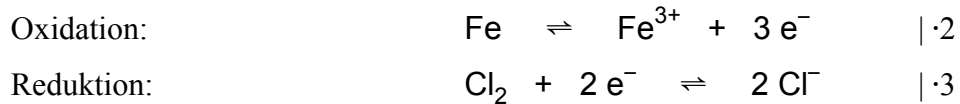


Die  $\text{K}^+$ -Ionen bleiben unverändert in der Lösung und müssen in der Gleichung nicht aufscheinen.

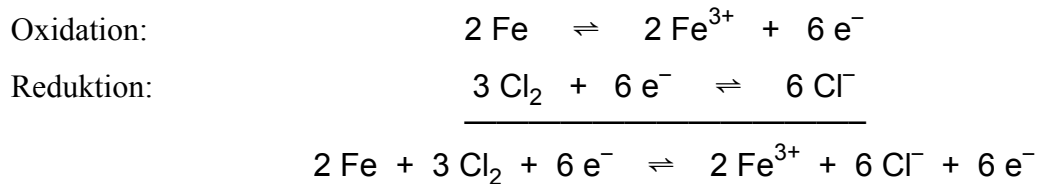
Man kann die Gleichung aber abschließend vervollständigen:



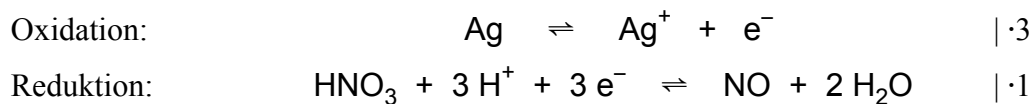
Beispiel: Bildung von Eisen(III)-chlorid aus Eisen und Chlorgas:



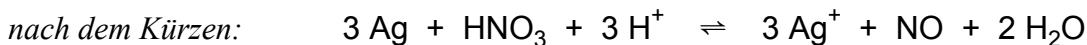
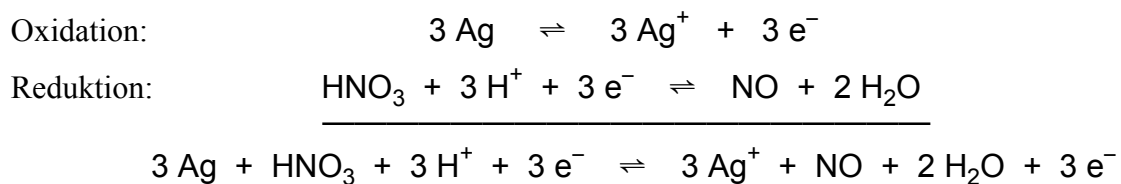
*Bildung des kleinsten gemeinsamen Vielfachen bezogen auf die Elektronenanzahl und anschließende Addition der Teilgleichungen:*



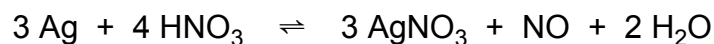
Beispiel: Auflösen von Silber in verd. Salpetersäure unter Bildung von NO-Gas:



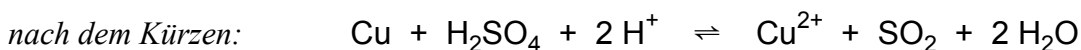
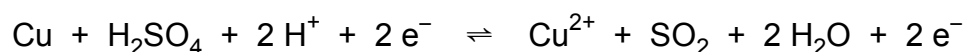
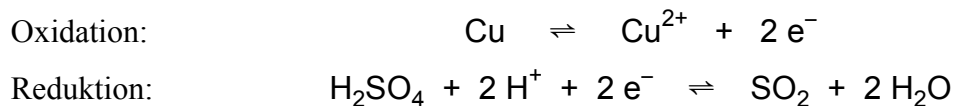
*Bildung des kleinsten gemeinsamen Vielfachen bezogen auf die Elektronenanzahl und anschließende Addition der Teilgleichungen:*



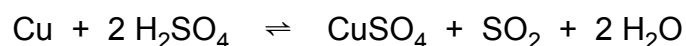
*Die 3 H<sup>+</sup> stammen natürlich von der Salpetersäure und man kann die Gleichung um drei Nitrationen ergänzen:*



Beispiel: Auflösen von Kupfer in konz. Schwefelsäure unter Bildung von SO<sub>2</sub>-Gas:

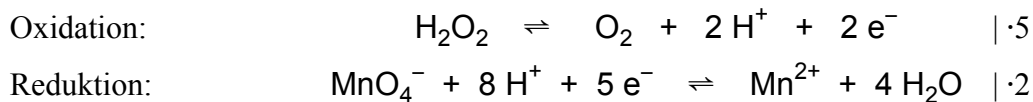


*Die 2 H<sup>+</sup> stammen natürlich von der Schwefelsäure und man kann die Gleichung um ein Sulfation ergänzen:*

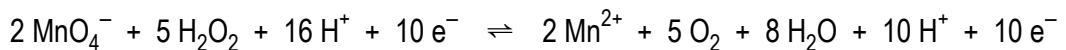
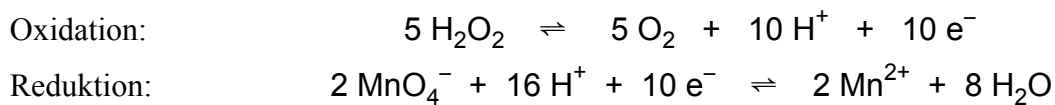


Probleme ergeben sich manchmal bei der Festlegung der nötigen Protonen bei Reaktionen im sauren Medium. Oft aber nicht immer entspricht diese Anzahl der Zahl der aufgenommenen oder abgegebenen Elektronen. Die Summe aller Ladungen muss auf der linken und der rechten Seite jedenfalls gleich sein.

Beispiel: Oxidation von Wasserstoffperoxid mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung:



*Bildung des kleinsten gemeinsamen Vielfachen bezogen auf die Elektronenanzahl und anschließende Addition der Teilgleichungen:*



nach dem Kürzen:  $2 \text{MnO}_4^- + 5 \text{H}_2\text{O}_2 + 6 \text{H}^+ \rightleftharpoons 2 \text{Mn}^{2+} + 5 \text{O}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$

*Die Protonen stammen von der Übermangansäure bzw. der Schwefelsäure und man kann die Gleichung durch Sulfationen ergänzen:*

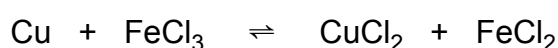


## b) Durch schrittweisen Aufbau einer Redoxgleichung:

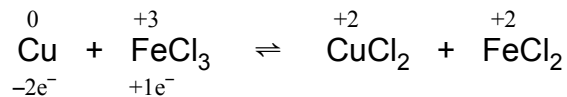
Bei dieser Methode wird in mehreren Einzelschritten eine anfangs nur unvollständig aufgeschriebene Reaktionsgleichung so lange ergänzt, bis die vollständige und richtige Redoxgleichung vorliegt. Ein mehrfaches Aufschreiben von getrennten Teilreaktionsgleichungen für den Oxidations- bzw. den Reduktionsvorgang ist dabei nicht nötig. Bei komplizierteren Reaktionen ist zwar eine gewisse Erfahrung bezüglich chemischer Reaktionen nötig, doch gilt das auch für das richtige Aufstellen von Teilgleichungen.

Beispiel: Metallisches Kupfer löst sich in Eisen(III)-chlorid unter Bildung von Kupfer(II)-chlorid, wobei auch Eisen(II)-chlorid entsteht.

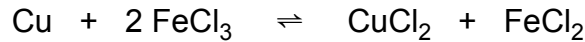
*1. Schritt:* Man schreibt auf der linken Gleichungsseite die Stoffe auf, die laut Angabe miteinander reagieren sollen. Auf die rechte Gleichungsseite schreibt man alle Stoffe, welche laut Angabe bei der Reaktion entstehen sollen, bzw. welche erfahrungsgemäß dabei entstehen:



*2. Schritt:* Man schreibt die Oxidationszahlen über die Elementsymbole der Elemente, welche bei der Reaktion ihre Oxidationsstufe ändern. Unter die Symbole kann man die Anzahl der Elektronen schreiben welche das ganze Molekül beim Ablauf der Reaktion abgibt oder aufnimmt:

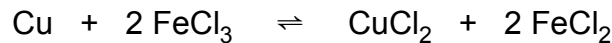


3. *Schritt:* Die miteinander reagierenden Moleküle werden nun im umgekehrten Verhältnis der wandernden Elektronen in die Gleichung eingesetzt (in seltenen Fällen kann gekürzt werden):



4. *Schritt:* Ausgleich der linken und rechten Gleichungsseite durch logische Überlegungen:

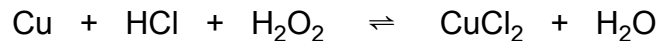
a) Aus 2 FeCl<sub>3</sub> müssen 2 FeCl<sub>2</sub> entstehen:



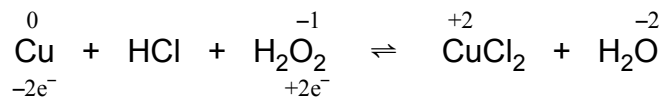
b) Kontrolle der Anzahl aller Atome auf der linken und rechten Seite,  $\Rightarrow$  fertig

Beispiel: Metallisches Kupfer löst sich in einer Mischung von HCl und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> unter Bildung von Kupfer(II)-chlorid. Überlegung: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wird dabei zu Wasser reduziert.

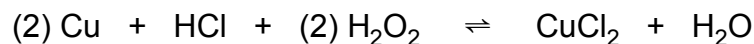
1. *Schritt:* Man schreibt auf der linken Gleichungsseite die Stoffe auf, die laut Angabe miteinander reagieren sollen. Auf die rechte Gleichungsseite schreibt man alle Stoffe, welche laut Angabe bei der Reaktion entstehen sollen, bzw. welche erfahrungsgemäß dabei entstehen:



2. *Schritt:* Man schreibt die Oxidationszahlen über die Elementsymbole der Elemente, welche bei der Reaktion ihre Oxidationsstufe ändern. Unter die Symbole kann man die Anzahl der Elektronen schreiben welche das ganze Molekül beim Ablauf der Reaktion abgibt oder aufnimmt:

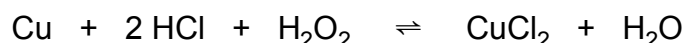


3. *Schritt:* Die miteinander reagierenden Moleküle werden nun im umgekehrten Verhältnis der wandernden Elektronen in die Gleichung eingesetzt (in seltenen Fällen kann gekürzt werden):

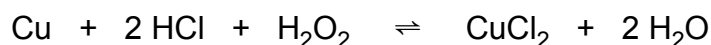


4. *Schritt:* Ausgleich der linken und rechten Gleichungsseite durch logische Überlegungen:

a) Für ein CuCl<sub>2</sub> müssen 2 HCl reagieren um die zwei Chloridionen zu liefern:



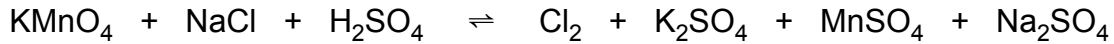
b) Die Anzahl der H-Atome und der O-Atome der linken Seite ergibt 2 Moleküle Wasser:



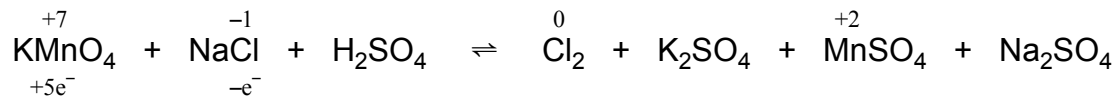
c) Kontrolle der Anzahl aller Atome auf der linken und rechten Seite,  $\Rightarrow$  fertig

Beispiel: Kaliumpermanganat reagiert in stark schwefelsaurer Lösung mit Kochsalz unter Bildung von Chlorgas. Überlegung: Alle Metallatome der Ausgangsmischung werden nach der Reaktion als Metallsulfate vorliegen.

1. *Schritt:* Man schreibt auf der linken Gleichungsseite die Stoffe auf, die laut Angabe miteinander reagieren sollen. Auf die rechte Gleichungsseite schreibt man alle Stoffe, welche laut Angabe bei der Reaktion entstehen sollen, bzw. welche erfahrungsgemäß dabei entstehen:



2. *Schritt:* Man schreibt die Oxidationszahlen über die Elementsymbole der Elemente, welche bei der Reaktion ihre Oxidationsstufe ändern. Unter die Symbole kann man die Anzahl der Elektronen schreiben welche das ganze Molekül beim Ablauf der Reaktion abgibt oder aufnimmt:

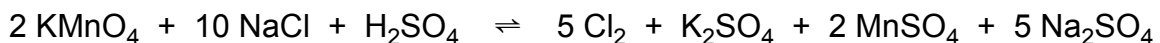


3. *Schritt:* Die miteinander reagierenden Moleküle werden nun im umgekehrten Verhältnis der wandernden Elektronen in die Gleichung eingesetzt. Um ein ganzes  $\text{Cl}_2$ -Molekül zu erhalten verdoppelt man die Anzahl der  $\text{NaCl}$ -Moleküle (und natürlich auch der Permanganatmoleküle):

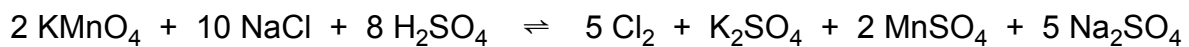


4. *Schritt:* Ausgleich der linken und rechten Gleichungsseite durch logische Überlegungen:

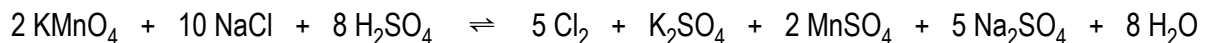
- a) Aus 10  $\text{NaCl}$ -Molekülen werden sich 5 Chlormoleküle bilden,  
aus 10 Na-Ionen werden 5 Moleküle Na-Sulfat gebildet,  
die beiden Permanganatmoleküle bilden ein Molekül K-Sulfat und zwei Moleküle Mn-Sulfat:



- b) Für die Salzbildung sind insgesamt 8 Sulfationen nötig, daher auch 8 Moleküle  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :



- c) Die Kontrolle der Anzahl aller Atome auf der linken und rechten Seite, ergibt auf der linken Seite einen Überschuss von 8 Sauerstoffatomen und 16 Wasserstoffatomen. Diese bilden zusammen 8 Moleküle Wasser:



- d) Abschließende Kontrolle der Anzahl aller Atome auf der linken und rechten Seite,  $\Rightarrow$  fertig

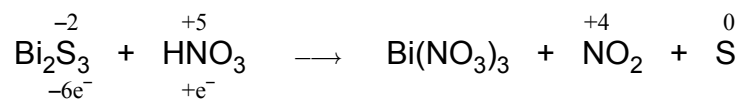
Anmerkung: Bei praktisch allen Redoxreaktionen mit Permanganat erscheinen in der Gleichung zwei Moleküle Permanganat!

Beispiel: Wismutsulfid reagiert mit konz. Salpetersäure unter Bildung von Wismutnitrat; dabei wird Schwefel abgeschieden und NO<sub>2</sub>-Gas entwickelt.

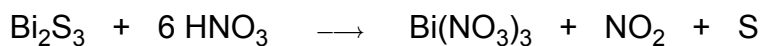
1. *Schritt:* Man schreibt auf der linken Gleichungsseite die Stoffe auf, die laut Angabe miteinander reagieren sollen. Auf die rechte Gleichungsseite schreibt man alle Stoffe, welche laut Angabe bei der Reaktion entstehen sollen, bzw. welche erfahrungsgemäß dabei entstehen:



2. *Schritt:* Man schreibt die Oxidationszahlen über die Elementsymbole der Elemente, welche bei der Reaktion ihre Oxidationsstufe ändern. Unter die Symbole kann man die Anzahl der Elektronen schreiben welche das ganze Molekül beim Ablauf der Reaktion abgibt oder aufnimmt:

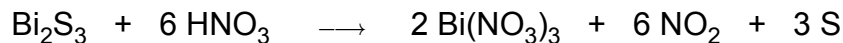


3. *Schritt:* Die miteinander reagierenden Moleküle werden nun im umgekehrten Verhältnis der wandernden Elektronen in die Gleichung eingesetzt:

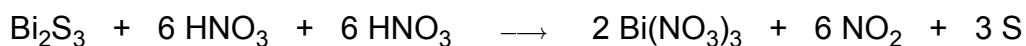


4. *Schritt:* Ausgleich der linken und rechten Gleichungsseite durch logische Überlegungen:

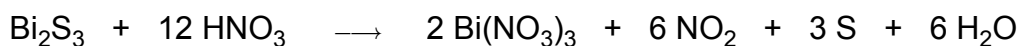
- a) Aus 1 Molekül Wismutsulfid werden sich 2 Moleküle Wismutnitrat bilden, daneben entstehen auch noch 3 Schwefelatome;  
aus den 6 Molekülen Salpetersäure werden 6 Moleküle NO<sub>2</sub> entstehen:



- b) Für die Salzbildung (Wismutnitrat) sind insgesamt noch 6 Anionen nötig, welche von 6 weiteren Molekülen Salpetersäure geliefert werden (Sie könnten auch von jeder anderen anwesenden starken Säure stammen.):



- c) Die Kontrolle der Anzahl aller Atome auf der linken und rechten Seite, ergibt auf der linken Seite einen Überschuss von 6 Sauerstoffatomen und 12 Wasserstoffatomen. Diese bilden zusammen 6 Moleküle Wasser:

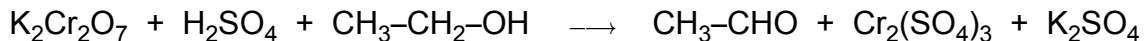


- d) Abschließende Kontrolle der Anzahl aller Atome auf der linken und rechten Seite, ⇒ fertig

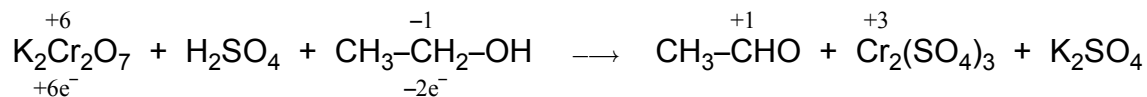
Beispiel: Wenn jemand bei der Verkehrskontrolle in das bewusste Röhrchen blasen muss, so wird der Ethanol in der Atemluft zu Acetaldehyd oxidiert. Im Röhrchen befindet sich dazu (aufgesaugt in Kieselgel) etwas Schwefelsäure und (gelbes) Kaliumdichromat. Dieses wird dabei zu blaugrünem Chrom(III)-sulfat reduziert.

*1. Schritt:* Man schreibt auf der linken Gleichungsseite die Stoffe auf, die laut Angabe miteinander reagieren sollen. Auf die rechte Gleichungsseite schreibt man alle Stoffe, welche laut Angabe bei der Reaktion entstehen sollen, bzw. welche erfahrungsgemäß dabei entstehen.

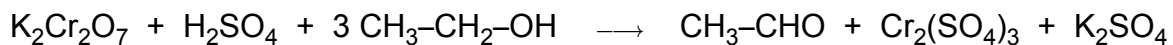
Überlegung: Alle Metallatome der Ausgangsmischung werden nach der Reaktion als Metallsulfate vorliegen:



*2. Schritt:* Man schreibt die Oxidationszahlen über die Elementsymbole der Elemente, welche bei der Reaktion ihre Oxidationsstufe ändern. Unter die Symbole kann man die Anzahl der Elektronen schreiben welche das ganze Molekül beim Ablauf der Reaktion abgibt oder aufnimmt:

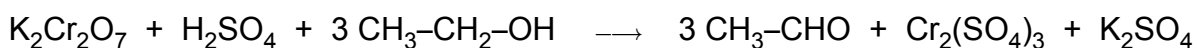


*3. Schritt:* Die Anzahl der miteinander reagierenden Moleküle wird nun im umgekehrten Verhältnis der wandernden Elektronen in die Gleichung eingesetzt (also 2 : 6 bzw. 1 : 3):

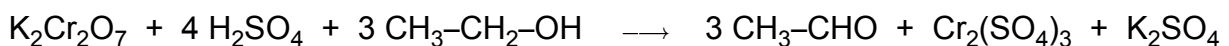


*4. Schritt:* Ausgleich der linken und rechten Gleichungsseite durch logische Überlegungen:

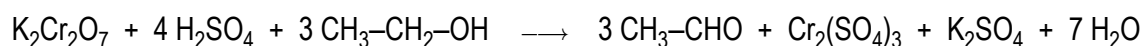
- a) Aus 3 Molekülen Ethanol werden sich 3 Moleküle Acetaldehyd bilden,  
aus 1 Molekül dichromat bilden sich je 1 Molekül Chrom(III)-sulfat und Kaliumsulfat:



- b) Für die Salzbildung sind insgesamt 4 Sulfationen nötig, welche von 4 Molekülen Schwefelsäure geliefert werden:



- c) Die Kontrolle der Anzahl aller Atome auf der linken und rechten Seite, ergibt auf der linken Seite einen Überschuss von 7 Sauerstoffatomen und 14 Wasserstoffatomen. Diese bilden zusammen 7 Moleküle Wasser:



- d) Abschließende Kontrolle der Anzahl aller Atome auf der linken und rechten Seite,  $\Rightarrow$  fertig

Man beachte, dass ganze Gruppen, welche bei der Reaktion unverändert bleiben (hier die Sulfatgruppe bzw. die Methylgruppe) natürlich als Gruppe gezählt werden um Arbeit zu sparen!

**Übungsbeispiele:**

- a) Bleisulfid löst sich mit heißer verdünnter Salpetersäure unter Schwefelabscheidung und unter NO-Entwicklung zu Bleinitrat:
- b) In einer Nebenreaktion zur Reaktion a) wird etwas Bleisulfid zu weißem Bleisulfat oxidiert:
- c) Kocht man Mangandioxid in stark salpetersaurer Lösung mit Bleidioxid, so entsteht die Übermangansäure ( $\text{HMnO}_4$ ) und Blei(II)-nitrat:
- d) Die gleiche Oxidation erfolgt auch mit Mangan(II)-sulfat und Bleidioxid, wobei neben der Übermangansäure Blei(II)-nitrat und Blei(II)-sulfat entstehen:
- e) Wasserstoffperoxid wird in alkalischer Lösung (KOH) von Kaliumpermanganat zu Sauerstoff oxidiert, wobei Mangandioxid ausgeschieden wird:
- f) Elementares Brom oxidiert elementares Iod in Gegenwart von Wasser zu Iodsäure:
- g) Elementares Iod oxidiert Natriumthiosulfat in alkalischer Lösung (NaOH) zu Natriumsulfat:
- h) Chrom(III)-sulfat wird von Wasserstoffperoxid in stark alkalischer Lösung (NaOH) zu Natriumchromat oxidiert:
- i) Beim Erwärmen mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure wird Glucose ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) vollständig zu Wasser und  $\text{CO}_2$  oxidiert, wobei Chrom(III)-sulfat entsteht ("nasse Verbrennung"):
- j) Zinkstaub reduziert in NaOH-Lösung Natriumnitrit zu Ammoniak, wobei auch noch Natriumzinkat ( $\text{Na}_2\text{ZnO}_2$ ) entsteht:
- k) Aluminiumstaub reduziert in NaOH-Lösung Natriumnitrat zu Ammoniak, wobei auch noch Natriumaluminat ( $\text{Na}_3\text{AlO}_3$ ) entsteht:

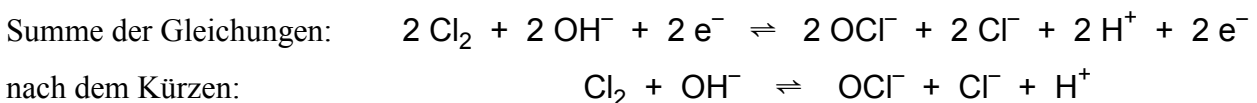
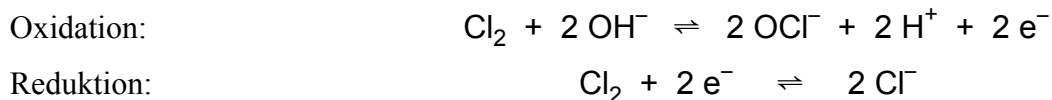


## Sonderfälle

Bei Redoxreaktionen gibt es zwei spezielle Fälle, bei welchen die Elektronenübergänge zwischen gleichen Atomen erfolgen. Es sind dies die **Disproportionierung** und die **Synproportionierung**. Möglich ist diese Erscheinung natürlich nur bei Elementen, welche neben der Oxidationsstufe 0 auch noch mindestens zwei weitere Oxidationsstufen zeigen können.

Unter **Disproportionierung** versteht man den Übergang einer mittleren Oxidationsstufe in eine höhere und eine tiefere ("**Ladungstrennung**").

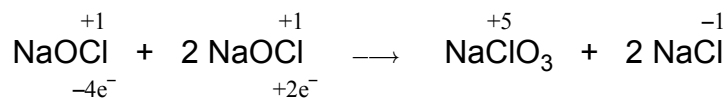
Beispiel: Bildung von Chlorid und von Hypochlorit durch Einleiten von Chlorgas in NaOH:



Die Hydroxylionen entstammen natürlich der NaOH, welche auch die Protonen abfängt:

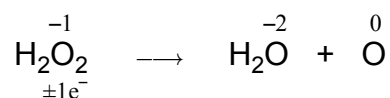


Beispiel: Bildung von Kochsalz und Natriumchlorat aus Natriumhypochlorit beim Erwärmen:



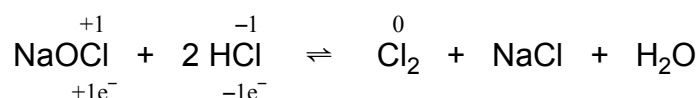
Anmerkung: Die getrennte Schreibung der Hypochloritmoleküle dient nur der besseren Übersicht!

Beispiel: Zerfall von Wasserstoffperoxid:

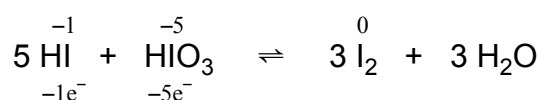


Unter **Synproportionierung** (auch Konproportionierung) versteht man die Reaktion zwischen einer höheren und einer tieferen Oxidationsstufe eines Elementes zu einer mittleren Oxidationsstufe ("**Ladungsausgleich**").

Beispiel: Zersetzung von Na-Hypochlorit mit HCl unter Chlorentwicklung ("**Aktivchlor**"):



Beispiel: Oxidation von Iodwasserstoff mit Iodsäure:



## Berechnung von gravimetrischen Analysen

In der Gravimetrie ("Gewichtsanalyse") wird die fragliche Probenkomponente in den meisten Fällen durch eine chemische oder physikalische Reaktion aus der Probenlösung als unlösliche Verbindung abgeschieden, durch Filtrieren oder Zentrifugieren von der Lösung abgetrennt und durch eine geeignete Aufarbeitung wie Waschen, Trocknen oder Glühen in eine analytisch wägbare Form übergeführt.

Die endgültige mengenmäßige Bestimmung eines Probenanteils erfolgt immer durch eine sehr genaue ("analysengenaue") Wägung. Die übliche Wägegenauigkeit liegt dabei im Allgemeinen bei  $\pm$  einigen zehntel Milligramm, also einigen Einheiten der letzten Stelle, die auf herkömmlichen Analysenwaagen ablesbar sind.

Aus der erhaltenen Auswaage wird dann mit Hilfe der molaren Massen und der eingesetzten Probenmenge auf den Gehalt der fraglichen Komponente in der Probe zurückgerechnet.

Je nach Art der Probe erfolgt die Angabe z.B. in mg/L Probenlösung (seltener in mol/L) oder in Massen-% bei Feststoffproben.

Da man praktisch immer zwei oder mehr Parallelbestimmungen macht, dürfen deren Einzelwerte nicht wesentlich voneinander abweichen. Erscheinen die Differenzen zwischen den einzelnen Bestimmungen zu groß, dann überlegt man sich wodurch ein Fehler eingetreten sein kann und beginnt mit mind. zwei weiteren Parallelbestimmungen. Keinesfalls bildet man den Mittelwert aus mehreren stark voneinander abweichenden Einzelwerten! (Hat man bereits eine größere Anzahl an Parallelbestimmungen ausgeführt, so wird man einzelne "Ausreißer" natürlich streichen und die halbwegs übereinstimmenden übrigen Werte zu einer Mittelwertbildung für das Endergebnis heranziehen.)

Die **Berechnung des Endergebnisses** aus den letzten, gewichtskonstanten Auswaagen sollte **für jede einzelne Fällung getrennt** erfolgen, damit man größere Streuungen erkennen kann. (Man sollte also nicht jeweils alle für die einzelnen Bestimmungen eingesetzten Probenmengen und alle erhaltenen Auswaagen zusammenzählen und daraus nur ein Endergebnis berechnen!)

Der **Rechenvorgang** selbst gliedert sich dabei in drei Stufen:

**1. Stufe:** Umrechnung der Auswaage der Wägeform auf den gefragten Stoff mit Hilfe der molaren Massen. Man erhält dabei die Menge der gefragten Substanz in der jeweils zur Fällung vorgelegten Probenmenge.

**2. Stufe:** Umrechnung der in der 1. Stufe erhaltenen Menge auf die gewünschte Gehaltsangabe wie z.B. g/L, mg/L, g/kg, Massen-%, etc.

**3. Stufe:** Vergleich der in den ersten beiden Stufen erhaltenen Einzelergebnisse aus mehreren Parallelversuchen, evtl. Streichung von sogenannten "Ausreißern" und Bildung des Mittelwertes. Als letzter Schritt wird das so erhaltene Endergebnis auf eine sinnvolle Anzahl relevanter Stellen gerundet. (Richtwert: höchstens eine Stelle mehr, als z.B. bei der Probenvorlage oder der Auswaage abgelesen werden konnten!)

**Rechenbeispiel: Sulfatbestimmung**

Fällungsform = Wägeform:  $\text{BaSO}_4$  Ergebnis anzugeben in  $\text{mg/L SO}_4^{2-}$

$M(\text{BaSO}_4) = 233,40 \text{ g/mol}$       $M(\text{SO}_4^{2-}) = 96,062 \text{ g/mol}$

Probenvorlagen:    A: 20 mL     B: 25 mL     C: 30 mL     D: 35 mL     E: 40 mL

Auswaagen:        112,4 mg     141,9 mg     167,7 mg     199,2 mg     213,3 mg

**Stufe 1:**

233,40 g  $\text{BaSO}_4$  entsprechen . . . . . 96,062 g  $\text{SO}_4^{2-}$

112,4 mg  $\text{BaSO}_4$  entsprechen daher . . . . . X mg  $\text{SO}_4^{2-}$

$$X = \frac{112,4 \cdot 96,062}{233,40} = 46,261 \text{ mg SO}_4^{2-} \text{ (in 20 mL Probenlösung!)}$$

**Wichtige Anmerkung:**

Das Verhältnis  $\frac{96,062}{233,40}$  d.h.  $\frac{M(\text{gesuchter Stoff})}{M(\text{Wägeform})}$  nennt man den **gewichtsanalytischen**

oder **gravimetrischen Faktor  $f_g$**  (in diesem Beispiel ist  $f_g = 0,41158$ ).

Bei der Ermittlung von  $f_g$  sind allerdings stöchiometrische Verhältnisse zu berücksichtigen!  
Z.B.: gilt daher bei der Umrechnung der Wägeform  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  auf Fe:  $f_g = 2 \cdot M(\text{Fe})/M(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ .

Die Werte dieser Faktoren werden meist in der Analysenvorschrift angegeben und sind auch in vielen Tabellenbüchern zu finden.

Mit  $f_g$  wird die Berechnung etwas einfacher weil das Produkt  $\text{Auswaage} \cdot f_g$  direkt die Masse des gesuchten Stoffes in der vorgelegten Probenmenge ergibt.

**Stufe 2:**

20,0 mL Probenlsg. enthalten . . . . . 46,261 mg  $\text{SO}_4^{2-}$

1000 mL Probenlsg. enthalten daher . . . . . X mg  $\text{SO}_4^{2-}$

$$X = \frac{46,261 \cdot 1000}{20,0} = 2313,05 \text{ mg SO}_4^{2-} \text{ (in 1 Liter Probenlösung)}$$

Wendet man diese beiden Berechnungsschritte auf alle fünf Einzelversuche an, so erhält man die folgenden Zwischenergebnisse:

A: 2313,1 mg/L    B: 2336,1 mg/L    C: 2300,7 mg/L    D: 2342,5 mg/L    E: 2194,7 mg/L

**Stufe 3:**

Beim Betrachten der Einzelwerte fällt auf, dass das Ergebnis, das von der größten Vorlage (E) stammt, um ca. 5% von den anderen abweicht (wahrscheinlich wurde eine zu geringen Menge an Fällungsreagenz zugesetzt und nicht auf vollständige Fällung geprüft), und daher bei der Bildung des Mittelwertes nicht berücksichtigt werden sollte.

Die **Mittelwertbildung** aus A – D ergibt dann den **Rechenwert**: 2323,083 mg/L.

Durch Rundung erhält man das **Endergebnis** von 2323 mg/L SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

Betrachtet man sowohl die Genauigkeit der Volumenmessung bei den Vorlagen, wie auch die Genauigkeit bei den einzelnen Auswaagen, so wäre jede weitere angegebene Kommastelle als unsinnig zu bezeichnen!

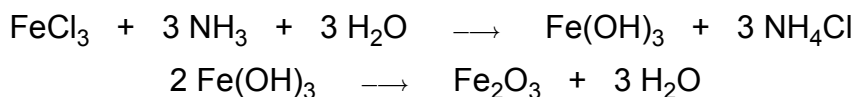
**Anmerkung zur Analysenberechnung:**

In viele Fällen, besonders bei Routineanalysen, werden die Rechengänge der ersten beiden Stufen zu einer Formel zusammengefasst, in die man dann nur mehr die entsprechenden Zahlen einsetzt. Gegen diese Rechenweise ist dann nichts einzuwenden, wenn man das Ergebnis auf seine Sinnhaftigkeit überprüft. Für die Gravimetrie würde diese Formel lauten:

$$\text{Einzelergebnis} = \frac{\text{Auswaage} \cdot f_g \cdot \text{gesuchtes Volumen}}{\text{Vorlage}}$$

Eine **Berechnung mittels Größengleichung** ist zwar ebenfalls möglich, bringt aber (wie beim folgenden Beispiel zu sehen) keine Vorteile und ist daher eher unüblich.

**Beispiel:** Gravimetrische Eisenbestimmung durch Fällung als Fe(OH)<sub>3</sub> und anschließendem Überführen in Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durch Glühen. Probenvorlage: 30 mL  
Auswaage an Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 118,2 mg Ergebnis anzugeben als β(Fe) in mg/L.  
M(Fe) = 55,847 g/mol M(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 159,692 g/mol



$$n(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{m(\text{Fe}_2\text{O}_3)}{M(\text{Fe}_2\text{O}_3)} = \frac{118,2}{159,69} = 0,7402 \text{ mmol (in 30 mL)}$$

$$n(\text{Fe}) = 2 \cdot n(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 2 \cdot 0,7402 = 1,4804 \text{ mmol (in 30 mL)}$$

$$m(\text{Fe}) = n(\text{Fe}) \cdot M(\text{Fe}) = 1,4804 \cdot 55,847 = 82,674 \text{ mg (in 30 mL)}$$

$$\beta(\text{Fe}) = \frac{m(\text{Fe}) \cdot 1000}{V(\text{Vorlage})} = \frac{82,674 \cdot 1000}{30} = \underline{\underline{2756 \text{ mg/L}}}$$

Am günstigsten ist bei der Berechnung eine

**Kombination aus Größengleichung und gravimetrischem Faktor:**

**Beispiel:** Gravimetrische Calciumbestimmung durch Fällung als Oxalat.  
Probenvorlage: 40 mL Auswaage: 218,2 mg (COO)<sub>2</sub>Ca · H<sub>2</sub>O  
Ergebnis anzugeben als β(Ca) in mg/L.

$$M(\text{Ca}) = 40,08 \text{ g/mol} \quad M((\text{COO})_2\text{Ca} \cdot \text{H}_2\text{O}) = 146,117 \text{ g/mol} \quad f_g = 0,27430$$

*Berechnung der Ca-Menge im abfiltrierten Niederschlag aus 40 mL Vorlage:*

$$m(\text{Ca}) = m((\text{COO})_2\text{Ca} \cdot \text{H}_2\text{O}) \cdot f_g = 218,2 \cdot 0,27430 = 59,852 \text{ mg}$$

*Umrechnung auf 1 Liter Probenlösung:*

$$\beta(\text{Ca}) = \frac{m(\text{Ca}) \cdot 1000}{V(\text{Vorlage})} = \frac{59,852 \cdot 1000}{40} = \underline{\underline{1496 \text{ mg/L}}}$$

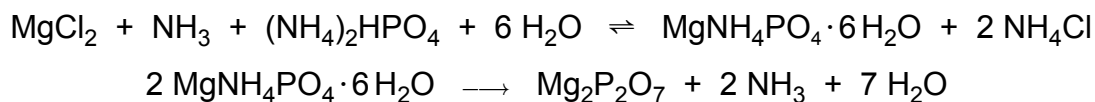
**Beispiel:** Gravimetrische Magnesiumbestimmung durch Fällung als Magnesiumammoniumphosphat. Der gefällte Niederschlag wird nach entsprechender Aufarbeitung durch Glühen in Magnesiumpyrophosphat übergeführt und so ausgewogen. Die Probe besteht aus einer Mg-haltigen Salzmischung, von welcher eine entsprechende Menge in einen 250-mL-Messkolben eingewogen, in Wasser gelöst und aufgefüllt wird.

Einwaage an Probe: 2245,3 mg in 250-mL-Messkolben Probenvorlage: 30 mL

Auswaage: 236,2 mg  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$

Ergebnis anzugeben als % Magnesium in der Salzmischung .

$$M(\text{Mg}) = 24,312 \text{ g/mol} \quad M(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7) = 222,57 \text{ g/mol}$$



*Berechnung des gravimetrischen Faktors:*

$$f_g = \frac{2 \cdot M(\text{Mg})}{M(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7)} = \frac{2 \cdot 24,312}{222,57} = 0,21847$$

*Berechnung der Mg-Menge im abfiltrierten Niederschlag aus 30 mL Vorlage:*

$$m(\text{Mg}) = m(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7) \cdot f_g = 236,2 \cdot 0,21847 = 51,603 \text{ mg}$$

*Umrechnung auf das Messkolbenvolumen:*

$$m(\text{Mg}) = \frac{51,603 \cdot 250}{30} = 430,03 \text{ mg/250 mL}$$

*Diese 430,03 mg Mg waren aber auch in den eingewogenen 2245,3 mg Salzprobe enthalten.  $\Rightarrow$*

$$w(\text{Mg}) = \frac{m(\text{Mg}) \cdot 100}{m(\text{Salzprobe})} = \frac{430,03 \cdot 100}{2245,3} = \underline{\underline{19,15\%}}$$

## Berechnung von maßanalytischen Bestimmungen

Bei der Maßanalyse wird die Menge eines fraglichen Stoffes dadurch bestimmt, dass man eine Reagenzlösung mit sehr genau bekanntem Gehalt genau in einer solchen Menge zur Probe zulaufen lässt, wie zur vollständigen Reaktion mit dem fraglichen Stoff gerade notwendig ist.

Aus dem Volumen der dabei verbrauchten Reagenzlösung, wird dann die Menge des fraglichen Stoffes in der Probenlösung errechnet.

*Beispiel:* Man weiß, dass 4,00 g NaOH gerade 3,65 g HCl oder auch 4,90 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> neutralisieren.

Neutralisiert man also irgendein bestimmtes Volumen einer verdünnten Lösung einer dieser beiden Säuren mit einer Lösung, welche genau 4,00 g/L NaOH enthält, so weiß man, dass für jeden Milliliter der NaOH-Lösung, den man dabei verbraucht, im eingesetzten Probenvolumen ursprünglich entweder 3,65 mg HCl oder 4,90 mg H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vorhanden gewesen sein müssen.

Die so verwendete Reagenzlösung mit sehr genau bekanntem Gehalt nennt man **Maßlösung** oder **Titerlösung**, die darin gelöste Substanz nennt man **Titersubstanz**.

Je nach der Verwendung unterscheidet man bei den Maßlösungen bezüglich ihrer Konzentration zwei Arten:

### 1. Empirische Lösungen

Sie besitzen eine solche Konzentration, dass 1 mL davon jeweils einer einfachen und ganzzahligen Menge einer (und nur einer!) ganz bestimmten Probensubstanz entspricht.

*Die bekannteste Anwendung für diese Art von Lösungen ist sicher die Bestimmung der Wasserhärte durch Titration mit einer 0,01783-molaren EDTA-Lösung. Bei Verwendung von 100 mL Wasserprobe, entspricht jeder Milliliter verbrauchter Maßlösung 1° deutscher Härte.*

### 2. Äquivalentlösungen

Diese Lösungen enthalten im Liter einfache Bruchteile molarer Mengen (z.B. 0,1 mol usw.) an **Äquivalentteilchen** der Titersubstanz.

Äquivalentteilchen sind gedachte Teilchen, die man erhält, indem man die Moleküle der betrachteten Substanz durch ihre Wertigkeit bei der jeweiligen Reaktion teilt (siehe Seite 15). Ein Mol solcher Teilchen entspricht in seinem chemischen Wirkungswert daher einem Mol an Wasserstoffatomen oder einem halben Mol an Sauerstoffatomen oder einem Mol Elektronen.

Am häufigsten verwendet man Lösungen mit 0,1 mol/L oder 0,01 mol/L Äquivalentteilchen, seltener sind solche mit 0,5 mol/L, 0,05 mol/L oder 0,02 mol/L. Natürlich ist auch jede andere sinnvolle Konzentration möglich um die Lösung den Analysenverhältnissen anzupassen. (Z.B. der vorhandenen Bürettenart oder -größe.)

Der Vorteil solcher Lösungen ergibt sich daraus, dass ein Äquivalentteilchen aus der Maßlösung immer mit einem Äquivalentteilchen aus der Probe reagiert, und damit die Berechnung der Analyse relativ einfach wird.

Betrachtet man z.B. eine 0,1-molare Äquivalentlösung, so enthält 1 Milliliter davon 0,1 mmol an Äquivalentteilchen der Titersubstanz. Diese reagieren natürlich mit 0,1 mmol Äquivalentteilchen der Probensubstanz.

Teilt man daher die molare Masse der Probensubstanz durch ihre Wertigkeit ( $\rightarrow$  molare Masse der Äquivalentteilchen der Probe) und multipliziert mit der Konzentration der Äquivalentlösung, (also z.B. mit 0,1) so erhält man die Anzahl Milligramm Probensubstanz, die einem Milliliter der Maßlösung entsprechen.

Diesen Wert braucht man nur mehr mit der Anzahl der Milliliter zu multiplizieren, die bei einer Titration bis zu deren Endpunkt verbraucht wurden, um die Anzahl Milligramm Probensubstanz in der vorgelegten Probenmenge zu erhalten.

*Beispiel:* Als Titerlösung dient eine 0,1-molare Schwefelsäureäquivalentlösung.

$$M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98,08 \text{ g/mol.}$$

Da Schwefelsäure 2-wertig ist gilt  $M(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4) = 49,04 \text{ g/mol.}$

Die Lösung enthält daher im Liter 4,904 g Schwefelsäure.

Titriert man damit eine unbekannte Sodalösung so reagiert diese Substanz ebenfalls 2-wertig und es gilt  $M(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3) = 53,00 \text{ g/mol.}$

Ein Milliliter der Schwefelsäure-Titerlösung neutralisiert 0,1 mmol Sodaäquivalentteilchen, also 5,300 mg Soda.

Der Inhalt des letzten Absatzes lässt sich zu einer einfachen Berechnungsformel zusammenfassen, die für alle direkten Titrationen Gültigkeit hat:

$$\text{mg Probe in der Vorlage} = \frac{\text{mL Verbrauch} \cdot \text{Molarität} \cdot M(\text{Probe})}{\text{Wertigkeit der Probe}}$$

$M(\text{Probe})$  . . . molare Masse der in der Klammer definierten Teilchen

Als nächster Schritt in der Berechnung der Analyse wird im Allgemeinen auf die gewünschte Konzentrationsangabe (z.B. mg/L, g/L, g/kg, Massen-%, etc.) umgerechnet.

Ist eine Angabe von Milligramm oder Gramm pro Volumen gefragt, so braucht nur das Volumen der Vorlage auf das fragliche Volumen umgerechnet werden. Notfalls setzt man dazu eine einfache Schlussrechnung an:

$$\begin{array}{l} \text{Vorlagevolumen} \dots\dots\dots \text{mg Probe in der Vorlage} \\ \text{fragliches Vol.} \dots\dots\dots \text{mg Probe im fragl. Vol.} \\ \hline \end{array}$$

$$\text{mg Probe im fragl. Vol.} = \frac{\text{mg Probe in der Vorlage} \cdot \text{fragl. Vol.}}{\text{Vorlagevolumen}}$$

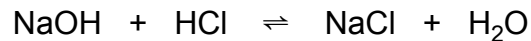
Die beiden obigen Berechnungsformeln lassen sich zusammenfassen und man erhält dann:

$$\text{mg Probe im fraglichen Vol.} = \frac{\text{mL Verbrauch} \cdot \text{Molarität} \cdot M(\text{Probe}) \cdot \text{fragl. Vol.}}{\text{Wertigkeit der Probe} \cdot \text{Vorlagevolumen}}$$

So praktisch solche Formeln auch sind, sollte man sie nur bei routinemäßiger Ausführung von Maßanalysen anwenden. Eine schrittweise Berechnung mit allen Zwischenergebnissen verhindert unsinnige Ergebnisse welche durch kleine Fehler beim Einsetzen verursacht werden.

**Beispiel:** Mit HCl-Titerlösung mit  $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol/L}$  soll eine unbekannte Natronlaugeprobe bestimmt werden.  $M(\text{NaOH}) = 40,00 \text{ g/mol}$ .

25 mL der NaOH-Probe werden dazu auf ca. 100 mL verdünnt und nach Indikator-zusatz mit der Säure bis zum Farbumschlag titriert. Dabei werden 20,45 mL der Titerlösung verbraucht.



20,45 mL 0,1-molare HCl-Lösung enthalten 2,045 mmol HCl, welche bei der Titration natürlich mit 2,045 mmol NaOH reagieren.

Die 2,045 mmol entsprechen  $2,045 \cdot 40,00 = 81,80 \text{ mg NaOH}$ .

Diese 81,80 mg NaOH waren in den 25 mL der Vorlage enthalten, was einem NaOH-Gehalt von  $81,80 \cdot 1000/25 = 3272 \text{ mg/L}$  entspricht.

## Titer, Korrekturfaktor

In vielen Fällen ist es sehr schwierig eine Lösung herzustellen, welche ganz genau die gewünschte Konzentration (z.B. 0,1 mol/L) besitzt. Man begnügt sich dann oft damit diesen Wert nur annähernd zu erreichen und rechnet dafür nach jeder Titration den ermittelten Verbrauch an Titerlösung mit einem **Korrekturfaktor** auf den Verbrauch um, den man mit einer z.B. genau 0,1-molaren Titerlösung erhalten hätte.

Der Korrekturfaktor ( $f_k$ ) ist jedenfalls eine Zahl  $> 1,0000$  für zu konzentrierte Titerlösungen und eine Zahl  $< 1,0000$  für zu verdünnte Titerlösungen, wenn also die Einwaage an Titersubstanz etwas zu gering ausgefallen ist. Der Korrekturfaktor ( $f_k$ ) errechnet sich nach:

$$f_k = \frac{\text{wirklicher Gehalt}}{\text{theoret. errechneter Gehalt}}$$

Mit diesem Faktor wird jeder Titrierverbrauch, den man an der Bürette abliest, multipliziert. Dadurch erhält man den Verbrauch, der sich bei Verwendung einer Lösung mit genauer Einwaage (z.B. genau 0,1 mol/L) ergeben hätte.

### Wichtige Anmerkungen:

In den letzten Jahren (seit ca. 1974) kam es zu einigen Änderungen bezüglich der Ausdrücke **Titer** und **Korrekturfaktor**:

**Früher** gab der sogenannte. "**Titer**" einer Lösung die **exakte Normalität** bzw. die **Stoffmengen-konzentration** auf vier bis fünf Kommastellen an.



Eine übliche 0,1-molare HCl hatte z.B. einen Titer von 0,10145 mol/L.

Der **Korrekturfaktor** ( $f_k$ ) war eine auf vier bis fünf Kommastellen angegebene Zahl mit einem Zahlenwert der nicht weit von 1,0 abweicht.

Im obigen Beispiel gilt  $f_k = 1,0145$ . Der Korrekturfaktor diente dazu, die gerundete Konzentrationsangabe der Titerlösung (z.B. 0,1-molare HCl) auf den exakten Gehalt, also den Titer ( $t$ ) umzurechnen. Es **galt** dabei die folgende Beziehung:

$$t = \text{gerundete Konzentration} \cdot \text{Korrekturfaktor}$$

Das Produkt des Verbrauchs bei einer Titration mit dem Korrekturfaktor ergab daher den Verbrauch, den man mit einer z.B. genau 0,1000-molaren Titerlösung erhalten hätte.

**Heute** wird nach der **neuen Bezeichnungsweise** die Bezeichnung "**Titer**" mit der früheren Bezeichnung "**Korrekturfaktor**" gleichgesetzt und steht daher nicht mehr für die exakte Konzentration der Lösung.

Für diese verwendet man heute die Bezeichnung Stoffmengenkonzentration  $c(\text{Stoff})$ . Will man den gerundeten Wert der Stoffmengenkonzentration angeben, so setzt man meist über das Formelzeichen ( $c$ ) eine Tilde. Die Angaben für die HCl-Titerlösung im obigen Beispiel erfolgen daher heute in nachstehender Weise:

gerundete Konzentration:	$\tilde{c}(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol/L}$
Korr.faktor bzw. Titer:	$f_k = t = 1,0145$
Stoffmengenkonzentration:	$c(\text{HCl}) = 0,10145 \text{ mol/L}$

Ist aus irgendwelchen Gründen keine industriell vorgefertigte Lösung vorhanden (z.B. aus Ampullen), und ist die Titersubstanz auch keine sog. **Urtitersubstanz** (prakt. 100% rein, ohne jede Einschränkung offen wägbare), so bleibt nur eine relativ aufwendige Möglichkeit:

Man stellt durch Einwaage oder Verdünnung der Titersubstanz eine Lösung her, welche der vorgesehenen Konzentration (z.B. 0,1 mol/L oder 0,02 mol/L) möglichst nahe kommt, und bestimmt dann von dieser Lösung deren ganz genauen Gehalt also einen **Korrekturfaktor** bzw. den **Titer**. Dieses sogenannte **Titerstellen** (Faktorstellen) kann auf verschiedene Arten erfolgen:

a) Durch Vergleich (Titration) mit einer anderen geeigneten Titerlösung, deren Gehalt genau bekannt ist.

Das Volumen der genau bekannten Lösung multipliziert mit deren Korrekturfaktor, ergibt den sog. **theoretischen Verbrauch**. Das ist das Volumen einer genau 0,1-molaren Lösung, welches bei der obigen Titration umgesetzt wurde.

Und das gilt natürlich auch für die unbekannte Lösung!

Dividiert man daher diese Zahl durch das wirklich verbrauchte Volumen der zu stellenden Lösung, so erhält man den Korrekturfaktor ( $f_k$ ) für diese Lösung. Es gilt daher:

$$\text{Korrekturfaktor} = \frac{\text{theor. Verbr.}}{\text{wirkl. Verbr.}} = \frac{\text{Vol. der bekannten Lsg.} \cdot \text{Korrekturfaktor}}{\text{Vol. der zu stellenden Lsg.}}$$

b) Indem man geeignete **Urtitersubstanzen** in kleinen Mengen sehr genau in Titrierkolben einwiegt, auflöst, evtl. verdünnt und mit der zu stellenden Lösung nach Arbeitsvorschrift titriert. Aus der jeweiligen Einwaage (bei der man sich auf der Waage natürlich nicht bemüht, einen "schönen" ganzzahligen Wert zu erreichen) errechnet man sich dann den theoretischen Verbrauch an z.B. genau 0,1-molarer Titerlösung.

Der **theoretische Verbrauch** ergibt sich, indem man die Einwaage (in mg) durch die molare Masse ihrer Äquivalentteilchen teilt (= mmol Äquivalentteilchen in der Einwaage) und die so errechneten Millimol durch die Molarität der zu stellenden Titerlösung dividiert.

Mit dem bei der Titration erhaltenen wirklichen Verbrauch berechnet man dann den Korrekturfaktor bzw. den genauen Gehalt der Titerlösung.

( Division theoret. Verbrauch / wirkl. Verbrauch )

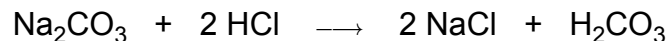
Alle Schritte lassen sich auch zu einer Formel zusammenfassen:

$$f_k = \frac{\text{theoret. Verbr.}}{\text{wirkl. Verbr.}} = \frac{\text{Einwaage}^{[\text{mg}]} \cdot \text{Wertigkeit}}{M(\text{Urtitersubst.}) \cdot \tilde{c}_{\text{eq}}(\text{Lsg.}) \cdot \text{wirkl. Verbr.}}$$

### Rechenbeispiel 1:

Zum Titerstellen einer ca. 0,1-molaren Salzsäure werden genau 89,2 mg reinste Soda eingewogen, in ca. 100 mL Wasser gelöst und nach Zusatz eines pH-Indikators bis zum Farbumschlag titriert. Dabei werden 17,15 mL der zu stellenden Säure verbraucht.

$$M(\text{Na}_2\text{CO}_3/2) = 52,995 \text{ g/mol} \quad M(\text{NaOH}) = 39,997 \text{ g/mol}$$



Wie aus der Reaktionsgleichung zu ersehen ist, reagiert Soda dabei 2-wertig, d.h. ihre Äquivalentteilchen sind  $\text{Na}_2\text{CO}_3/2$ -Teilchen.

*Berechnung des theoretischen Verbrauchs:*

$$89,2 \text{ mg Soda} \triangleq \frac{89,2}{52,995} = 1,6832 \text{ mmol Sodaäquivalentteilchen.}$$

Diese reagieren natürlich mit 1,6832 mmol HCl.

Da eine 0,1-molare HCl in einem Milliliter 0,1 mmol HCl enthält, sind 1,6832 mmol HCl in 16,832 mL enthalten (Division durch die Molarität der Titerlösung). Das ist also der theoretische Verbrauch, wenn die Lösung wirklich ganz genau 0,1-molar an HCl ist.

Bei einem wirklichen Verbrauch von 17,15 mL Titerlösung erhält man daher folgenden Korrekturfaktor:

$$f_k = \frac{\text{theoret. Verbr.}}{\text{wirkl. Verbr.}} = \frac{16,832}{17,15} = \underline{\underline{0,9815}}$$

Die Lösung ist nur  $0,9815 \cdot 0,1 = 0,09815$ -molar, also etwas zu verdünnt.

Bei der Titration von Proben wird daher der Verbrauch höher ausfallen als bei einer genau 0,1-molaren Salzsäure. Daher multipliziert man ihn mit einer Zahl  $< 1,0000$  und erhält dadurch den korrekten Verbrauch für eine genau 0,1-molare Titerlösung.

**Rechenbeispiel 2:**

Mit der oben gestellten HCl soll eine unbekannte Natronlaugeprobe bestimmt werden.

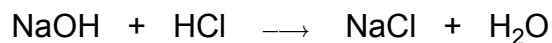
25 mL der NaOH-Probe werden dazu auf ca. 100 mL verdünnt und nach Indikatorzusatz mit der Säure bis zum Farbumschlag titriert. Dabei werden 20,45 mL der Titerlösung verbraucht.

*Umrechnen auf genau 0,1-molare Lösung:*

Diese 20,45 mL entsprechen  $20,45 \cdot 0,9815 = 20,07$  mL einer genau 0,1-molaren HCl-Lösung.

*Umrechnen auf die Stoffmenge in der Vorlage:*

20,07 mL 0,1-molare HCl-Lösung enthalten 2,007 mmol HCl, welche bei der Titration natürlich mit 2,007 mmol NaOH reagieren.



*Umrechnen auf die Masse in der Vorlage bzw. im gewünschten Volumen:*

1 mmol NaOH entspricht 39,997 mg NaOH,

$$2,007 \text{ mmol NaOH daher } 2,007 \cdot 39,997 = 80,274 \text{ mg}$$

Diese 80,274 mg NaOH waren in den 25 mL der Vorlage enthalten, was einem NaOH-Gehalt von  $80,274 \cdot 40 = 3210,96$  mg/1000 mL entspricht.

Dieses Rechenergebnis wird selbstverständlich auf 3211 mg/L gerundet!

**Rechenbeispiel 3:**

Mit der oben gestellten HCl soll der Titer einer neuen NaOH-Titerlösung gestellt werden.

25 mL der HCl-Titerlösung werden dazu auf ca. 100 mL verdünnt und nach Indikatorzusatz mit der NaOH-Titerlösung bis zum Farbumschlag titriert.

Dabei werden 23,45 mL der neuen Titerlösung verbraucht.

*Berechnung des theoretischen Verbrauchs:*

*Dieser entspricht natürlich dem vorgelegten Volumen einer genau 0,1-molaren HCl-Titerlösung, welches man mit Hilfe des Korrekturfaktors der eingesetzten HCl errechnet:*

$$\Rightarrow \text{theoret. Verbrauch} = 25,00 \cdot 0,9815 = 24,538 \text{ mL}$$

*Daraus ergibt sich mit dem Verbrauch an NaOH-Titerlösung:*

$$f_k = \frac{\text{theoret. Verbr.}}{\text{wirkl. Verbr.}} = \frac{24,538}{23,45} = \underline{\underline{1,0464}}$$

## Berechnung der Ergebnisse bei verschiedenen Titrationsarten

Bei den bisher beschriebenen Titrationen handelt es sich um die einfachsten Fälle in der Maßanalyse. Die unbekannte Probe wird vorgelegt und mit einer geeigneten Titerlösung bis zum Endpunkt (z.B. Umschlag des Indikators) titriert. Man spricht von einer **direkten Titration**. Diese Methode ist sicher die häufigste Form in der Maßanalyse.

In vielen Fällen ist aber eine direkte Titration nicht möglich. Die wichtigsten Gründe für diese Einschränkung sind:

- Die Probensubstanz ist bei den Bedingungen welche bei der Titration nötig sind nicht oder nur sehr kurz beständig. (Z.B. Bestimmung von Sulfit in saurer Lösung mit Iodtiterlösung, Bestimmung von Nitrit in saurer Lösung mit Permanganattiterlösung.)

In solchen Fällen wird die (evtl. angesäuerte) Titerlösung vorgelegt und mit der Probenlösung titriert. Man spricht von **umgekehrter Titration**.

- Die Probensubstanz reagiert mit der Titersubstanz nur sehr langsam oder unter Bedingungen, welche für eine Titration unbrauchbar sind. Manchmal fehlt auch ein geeigneter Indikator. (Z.B. Auflösen von Niederschlägen durch die Titersubstanz, Oxidation von organischen Stoffen, Verseifung von Estern durch alkalische Titerlösungen usw.)

In solchen Fällen wird die Probensubstanz mit einer überschüssigen, aber genau bekannten Menge der Titerlösung unter geeigneten Bedingungen zur Reaktion gebracht. Anschließend wird die dabei nicht verbrauchte Menge an Titersubstanz durch Titration mit einer geeigneten anderen Titerlösung bestimmt ("zurücktitriert"). Man spricht von einer **Rücktitration**.

Bei der rechnerischen Auswertung einer Maßanalyse muss die Art der Titration natürlich berücksichtigt werden.

Wird eine Titration nicht sehr oft und routinemäßig ausgeführt, so sollte man nicht in irgendwelche angegebene Formeln einsetzen, weil eventuelle Fehler dadurch nicht auffallen.

Sicherer ist das schrittweise Berechnen jeder Analyse, wobei man das bei jedem Schritt erhaltene Zwischenergebnis auf Sinnhaftigkeit überprüft und mit den richtigen Einheiten versieht. Erst mit einiger Übung kann man dann jeweils einige Schritte zusammenfassen.

Schrittweise Berechnung einer **direkten Titration**:

Beispiel: 30 mL einer Sodalösung werden mit HCl-Titerlösung titriert.

$$\tilde{c}(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol/L} \quad f_k = 1,0654 \quad \text{Verbrauch} = 14,25 \text{ mL} \quad 250 \text{ mL Probe}$$

- $\text{Verbrauch} \cdot f_k = \text{Verbrauch an genau } 0,1\text{-molarer HCl}$   
 $14,25 \cdot 1,0654 = 15,182 \text{ mL genau } 0,1\text{-molare HCl}$
- $\text{Verbrauch} \cdot f_k \cdot \tilde{c}(\text{HCl}) = n(\text{Äquivalentteilchen}) \text{ in der Vorlage}$   
 $15,182 \cdot 0,1 = 1,5182 \text{ mmol Soda-Äquivalentteilchen in } 30 \text{ mL}$
- $n(\text{Äquivalentteilchen}) \cdot M(\text{Äquivalentteilchen}) = m(\text{Probe}) \text{ in der Vorlage}$   
 $1,5182 \cdot 52,995 = 80,457 \text{ mg Soda in } 30 \text{ mL Probenlösung}$

- $m(\text{Probe}) \div \text{Vorlage} = m(\text{Probe}) \text{ pro mL}$   
 $80,457 \div 30 = 2,6819 \text{ mg Soda pro mL Probenlösung}$
- $m(\text{Probe}) \text{ pro mL} \cdot \text{gewünschtem Volumen} = m(\text{Probe}) \text{ im gew. Volumen}$   
 $2,6819 \cdot 250 = 670,47 \text{ mg in 250 mL Probenlösung}$   
 Das Endergebnis wird dann natürlich auf 670,5 mg in 250 mL gerundet!

Mit einiger Übung wird man in der Praxis die ersten drei Punkte miteinander verbinden und auch die letzten beiden Punkte (Umrechnung auf gewünschtes Volumen) zusammenfassen:

- $\text{Verbrauch} \cdot f_k \cdot \tilde{c}(\text{HCl}) \cdot M(\text{Äquivalentteilch.}) = m(\text{Probe}) \text{ in der Vorlage}$   
 $14,25 \cdot 1,0654 \cdot 0,1 \cdot 52,995 = 80,457 \text{ mg Soda in 30 mL Probenlösung}$
- $m(\text{Probe}) \cdot \text{gewünschtes Vol.} / \text{Vorlage} = m(\text{Probe}) \text{ im gew. Volumen}$   
 $80,457 \cdot 250 / 30 = \underline{670,47 \text{ mg}}$  Soda in 250 mL

Beispiel: 40 mL einer Schwefelsäure werden mit NaOH-Titerlösung titriert.

$$\tilde{c}(\text{NaOH}) = 0,05 \text{ mol/L} \quad f_k = 0,9983 \quad \text{Verbrauch} = 19,35 \text{ mL} \quad 500 \text{ mL Probe}$$

$$M_{\text{eq}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 49,04 \text{ g/mol}$$

$$19,35 \cdot 0,9983 \cdot 0,05 \cdot 49,04 = 47,366 \text{ mg Schwefelsäure in 40 mL Probe}$$

$$47,366 \cdot 500 / 40 = \underline{592,1 \text{ mg}}$$
 Schwefelsäure in der gesamten Probe.

#### Berechnung von **umgekehrten Titrationen:**

Bei dieser Arbeitsweise wird eine sinnvolle Menge der Titerlösung vorgelegt, mit evtl. nötigen Zusätzen versehen und mit der in eine Bürette gefüllten Probenlösung titriert.

Die Berechnung der Analyse erfolgt praktisch gleich wie bei der direkten Titration. Es ist aber zu bedenken, dass sich der Begriff "Verbrauch" natürlich immer auf das Volumen der Titerlösung bezieht, auch wenn diese vorgelegt wurde.

(In der Praxis wird das meist ein ganzzahliger mL-Betrag sein!)

Das aus der Bürette zugesetzte Volumen an Probenlösung entspricht natürlich der "Vorlage" bei der Titration.

Beispiel: 2,234 g einer trockenen Natriumsulfitprobe werden in einen 250-mL-Messkolben eingewogen und dieser mit luftfreiem Wasser aufgefüllt. Zur Bestimmung werden 25 mL Iodtiterlösung vorgelegt, mit HCl angesäuert und mit der in eine Bürette gefüllten Sulfitprobe bis zum Umschlag des Indikators (Stärke) titriert.

$$\tilde{c}_{\text{eq}}(\text{I}_2) = 0,1 \text{ mol/L} \quad f_k = 0,9892 \quad \text{Verbrauch} = 19,30 \text{ mL Probenlösung}$$

Zu berechnen ist der Sulfitgehalt der Probe.



Sulfit reagiert also 2-wertig  $\Rightarrow M_{\text{eq}}(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 63,021 \text{ g/mol}$

- $\text{Verbrauch} \cdot f_k \cdot \tilde{c}(I_2) = n(\text{Äquivalentteilchen})$  in der Vorlage  
 $25,00 \cdot 0,9892 \cdot 0,1 = 2,473$  mmol Sulfit-Äquivalentteilchen in 19,30 mL
- $n(\text{Äquivalentteilchen}) \cdot M(\text{Äquivalentteilchen}) = m(\text{Probe})$  in der Vorlage  
 $2,473 \cdot 63,021 = 155,85$  mg Sulfit in 19,30 mL
- $m(\text{Probe}) \div \text{Vorlage} = m(\text{Probe})$  pro mL  
 $155,85 \div 19,30 = 8,0752$  mg Sulfit pro mL Probenlösung
- $m(\text{Probe})$  pro mL  $\cdot$  Kolbenvol. =  $m(\text{Probe})$  im Kolben (also auch in der Einwaage!)  
 $8,0752 \cdot 250 = 2018,8$  mg in 250 mL Probenlösung bzw. in 2234 mg der Probeneinwaage.
- *Umrechnung in Prozent*  
 $2018,8 \cdot 100 / 2234 = \underline{90,37\%}$  der trockenen Probe.

### Berechnung von **Rücktitrationen**:

In der Regel sind bei dieser Arbeitsweise **zwei gestellte Titerlösungen** nötig. Die erste dieser Lösungen wird der vorgelegten Probe in ganz genau bekannter, aber überschüssiger Menge zugesetzt und nach Arbeitsvorschrift mit der Probensubstanz zur vollständigen Reaktion gebracht. (Z.B. längere Einwirkungszeit, höhere Temperatur, spezieller pH-Wert usw.)

Die bei dieser Umsetzung nicht verbrauchte Menge der ersten Titersubstanz wird anschließend durch Titration mit der zweiten Titerlösung bestimmt. Die Differenz zwischen der zu Beginn zugegebenen Titersubstanz und der nicht verbrauchten Menge entspricht dann natürlich der in der vorgelegten Probe enthaltenen fraglichen Substanz.

### Im **Idealfall** besitzen beide Titerlösungen **genau die selbe Konzentration**

(d.h.  $\tilde{c}_{\text{eq}}(\text{Lsg. A}) = \tilde{c}_{\text{eq}}(\text{Lsg. B})$ , beide  $f_k = 1,0000$ ).

In diesem häufigen Fall bildet man bei der Berechnung die Differenz der Volumina der beiden Titerlösungen. Diese entspricht dann der fraglichen Probenkomponente in der Vorlage.

Beispiel: Bestimmung des  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Anteils in einem Trockenmörtelgemisch.  
 1,085 g der Probe werden mit genau 50 mL Salzsäure ( $c(\text{HCl}) = 0,100$  mol/L) versetzt und zur vollständigen Reaktion kurz aufgekocht. Die zur Neutralisation des Ca-Hydroxids nicht verbrauchte HCl-Menge wird mit NaOH-Lösung ( $c(\text{NaOH}) = 0,100$  mol/L) zurücktitriert. Verbrauch: 7,60 mL  
 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  reagiert zweiwertig  $\Rightarrow M_{\text{eq}}(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 37,05$  g/mol

- $\text{Vom } \text{Ca}(\text{OH})_2\text{-Anteil verbrauchte HCl-Menge} = (V(\text{Lsg. A}) - V(\text{Lsg. B}))$   
 $50,00 - 7,60 = 42,40$  mL HCl-Titerlösung
- $\text{Verbrauch} \cdot c(\text{HCl}) = n(\text{Äquivalentteilchen})$  in der Einwaage  
 $42,40 \cdot 0,1 = 4,240$  mmol Ca-Hydroxid-Äquivalentteilchen
- $n(\text{Äquivalentteilchen}) \cdot M(\text{Äquivalentteilchen}) = m(\text{Komponente})$  in Einwaage  
 $4,240 \cdot 37,05 = 157,09$  mg  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in 1085 mg der Probe
- *Umrechnung in Prozent*  
 $157,09 \cdot 100 / 1085 = \underline{14,5\%}$  der trockenen Probe.

In vielen Fällen besitzen die beiden Titerlösungen zwar nominell die selbe Konzentration aber **unterschiedliche Korrekturfaktoren**. In diesen Fällen müssen die jeweiligen Volumina mit dem dazugehörigen Korrekturfaktor multipliziert werden.

Das muss vor jedem anderen Rechenschritt erfolgen! Erst dann kann die Berechnung wie im obigen Beispiel mit der Differenzbildung fortgesetzt werden.

Beispiel: Al-Bestimmung durch Reaktion des Al mit überschüssiger EDTA-Lösung und Rücktitration des nicht verbrauchten EDTA mit gestellter Zinklösung.

(Alle Metalle reagieren mit EDTA einwertig!)

250 mL Al-Probenlösung, Vorlage: 30 mL  $M(\text{Al}) = 26,98 \text{ g/mol}$

EDTA-Lösung:  $\tilde{c}(\text{EDTA}) = 0,05 \text{ mol/L}$ ;  $f_k = 0,9964$ ; Zusatz: 50 mL

Zinklösung:  $\tilde{c}(\text{Zn}) = 0,05 \text{ mol/L}$ ;  $f_k = 1,0456$ ; Verbrauch: 12,30 mL

- *Vom Al verbrauchte, genau 0,05-molare EDTA-Lsg. =  $V(\text{EDTA}) \cdot f_{k(\text{EDTA})} - V(\text{Zn}) \cdot f_{k(\text{Zn})}$*   
 $50,00 \cdot 0,9964 - 12,30 \cdot 1,0456 = 36,96 \text{ mL EDTA-Lösung}$
- *$V(\text{EDTA}) \cdot c(\text{EDTA}) = n(\text{Al})$  in der Vorlage*  
 $36,96 \cdot 0,05 = 1,848 \text{ mmol Al in 30 mL Probenlösung}$
- *$n(\text{Al}) \cdot M(\text{Al}) = m(\text{Al})$  in der Vorlage*  
 $1,848 \cdot 26,98 = 49,86 \text{ mg Al in 30 mL Probenlösung}$
- *$m(\text{Al}) \cdot V(\text{Probe}) / \text{Vorlage} = m(\text{Al})$  in der gesamten Probenlösung*  
 $49,86 \cdot 250 / 30 = \underline{415,5 \text{ mg}}$  Aluminium in 250 mL Probenlösung

Mit einiger Übung wird man in der Praxis jeweils einige Punkte zusammenfassen, indem man die eingesetzten Stoffmengen der beiden Titersubstanzen berechnet, deren Differenz dann der Stoffmenge der Probe entspricht:

- *$V(\text{EDTA}) \cdot f_{k(\text{EDTA})} \cdot \tilde{c}(\text{EDTA}) - V(\text{Zn}) \cdot f_{k(\text{Zn})} \cdot \tilde{c}(\text{Zn}) = n(\text{Al})$*   
 $50,00 \cdot 0,9964 \cdot 0,05 - 12,30 \cdot 1,0456 \cdot 0,05 = 1,848 \text{ mmol Al (in 30 mL)}$
- *$n(\text{Al}) \cdot M(\text{Al}) = m(\text{Al})$  in der Vorlage*  
 $1,848 \cdot 26,98 = 49,86 \text{ mg Aluminium in 30 mL Probenlösung}$
- Dann die übliche Umrechnung auf das gewünschte Probenvolumen.

Diese Rechenweise ist auch immer dann sinnvoll, wenn die beiden eingesetzten Titerlösungen nicht nur unterschiedliche Korrekturfaktoren sondern überhaupt eine unterschiedliche Konzentration besitzen.

Gründe dafür sind, dass die erste Titerlösung eine bestimmte Konzentration nicht unterschreiten darf (weil sonst die Reaktion zu langsam oder unvollständig abläuft), diese für die Titration aber zu hoch ist.

Der häufigste Grund wird aber sein, dass gerade diese beiden Titerlösungen vorhanden sind und man keine neue Lösung ansetzen will.

Beispiel: Sulfatbestimmung durch Ausfällen als  $\text{BaSO}_4$  mit überschüssiger  $\text{BaCl}_2$ -Lösung und Auflösen des gewaschenen Niederschlags in überschüssiger EDTA-Lösung. Die Rücktitration des nicht verbrauchten EDTA erfolgt dann mit gestellter Mg-Sulfatlösung. (Alle Metalle reagieren mit EDTA einwertig!)  
 250 mL Sulfatprobenlösung, Vorlage (zur Fällung): 30 mL  $M(\text{SO}_4^{2-}) = 96,06 \text{ g/mol}$   
 EDTA-Lösung:  $\tilde{c}(\text{EDTA}) = 0,1 \text{ mol/L}$ ;  $f_k = 0,9864$ ; Zusatz: 50 mL  
 Mg-Lösung:  $\tilde{c}(\text{Mg}) = 0,02 \text{ mol/L}$ ;  $f_k = 1,0856$ ; Verbrauch: 18,30 mL

- $V(\text{EDTA}) \cdot f_{k(\text{EDTA})} \cdot \tilde{c}(\text{EDTA}) - V(\text{Mg}) \cdot f_{k(\text{Mg})} \cdot \tilde{c}(\text{Mg}) = n(\text{SO}_4^{2-})$   
 $50,00 \cdot 0,9864 \cdot 0,1 - 18,30 \cdot 1,0856 \cdot 0,02 = 4,535 \text{ mmol SO}_4^{2-}$
- $n(\text{SO}_4^{2-}) \cdot M(\text{SO}_4^{2-}) = m(\text{SO}_4^{2-}) \text{ in der Vorlage}$   
 $4,535 \cdot 96,06 = 435,6 \text{ mg Sulfationen in 30 mL Probenlösung}$
- $m(\text{SO}_4^{2-}) \cdot V(\text{Probe}) / \text{Vorlage} = m(\text{SO}_4^{2-}) \text{ in der gesamten Probenlösung}$   
 $435,6 \cdot 250 / 30 = \underline{\underline{3630 \text{ mg}}}$  Sulfation in 250 mL Probenlösung