

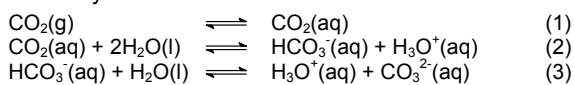
# K<sub>S</sub>-Wert-Bestimmung des Kohlenstoffdioxid-Hydrogencarbonat-Gleichgewichts

Antje Paschmann

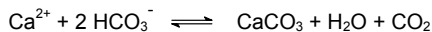
**Stichworte:** Chemisches Gleichgewicht · Säurekonstante · Löslichkeit

Der Löslichkeit von Kohlenstoffdioxid in Wasser kommt in vielen Bereichen des Lebens und der Umwelt eine wichtige Rolle zu. So nehmen die Ozeane unseres Planeten einen großen Teil des durch anthropogene Tätigkeiten freigesetzten Kohlenstoffdioxids auf. In [1] ist ein Experiment beschrieben, das die Löslichkeit von Kohlenstoffdioxid in Wasser anschaulich demonstriert. Eine Unterrichtseinheit zur Bedeutung der Ozeane für den Treibhauseffekt unter Einbindung weiterer Experimente zur Aufnahme von Kohlenstoffdioxid in Wasser ist in [2] vorgestellt.

Die im System Kohlenstoffdioxid/Wasser ablaufenden Reaktionen werden durch folgendes Gleichungssystem beschrieben:

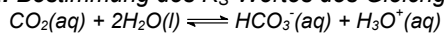


Dieses Gleichungssystem ist nicht nur bezüglich der Absorption von Kohlenstoffdioxid durch die Ozeane von Bedeutung, sondern auch für den Aufbau der Kalkschalen durch Muscheln und andere Schalentiere. So erfolgt der Schalenaufbau unter Umsetzung von Calcium- und Hydrogencarbonat-Ionen zu Calciumcarbonat gemäß folgender Reaktionsgleichung<sup>1</sup>:



Wichtig für den Schalenaufbau ist also die Konzentration an Hydrogencarbonat-Ionen. Es ist daher von Interesse, das Gleichgewicht (2) näher zu charakterisieren. Die Lage dieses Gleichgewichts wird durch die Säurekonstante K<sub>S</sub> der Reaktion beschrieben. Im folgenden wird eine Möglichkeit dargestellt, wie die Säurekonstante K<sub>S</sub> der Reaktion (2) mit einfachen Mitteln experimentell bestimmt werden kann<sup>2</sup>. Abschließend soll das Ergebnis im Hinblick auf die Vorgänge, die in den Ozeanen stattfinden, diskutiert werden.

**Versuch:** Bestimmung des K<sub>S</sub>-Wertes des Gleichgewichtes



**Geräte und Chemikalien:** Waschflasche mit Fritte (250 mL), Becherglas (1000 mL), 2 Kolbenprober mit Hahn (100 mL), Heizrührer mit Rührkern, Gummihütchen, Stoppuhr, Waage (500,00g), pH-Meter mit Glaselektrode, deionisiertes Wasser, Gasflasche mit Stickstoff, Gasflasche mit Kohlenstoffdioxid

**Durchführung:** 500 mL Wasser werden zum Sieden erhitzt, um gelöste Gase auszutreiben. In eine Waschflasche füllt man 250 g des heißen Wassers, spült den Gasraum mit Stickstoff und verschließt den Anschlussstutzen der Waschflasche, der zur Fritte führt, mit einem Gummihütchen. Der zweite Anschlussstutzen wird mit einem Kolbenprober verbunden, der mit 100 mL Stickstoff gefüllt ist. Man lässt das Wasser auf Raumtemperatur abkühlen und bestimmt den pH-Wert des Wassers. Nun wird die Apparatur entsprechend Abb. 1 aufgebaut und 100 mL Kohlenstoffdioxid werden langsam (Durchlaufzeit ca. 2 Minuten) durch die Waschflasche geleitet. Aus dem Gasvolumen, das im zweiten Kolbenprober aufgefangen wird, ermittelt man das Volumen an Kohlenstoffdioxid, das vom Wasser aufgenommen wurde. Abschließend wird abermals der pH-Wert der Lösung gemessen.

Abb. 1: Versuchsaufbau

**Beobachtung und Auswertung:**

Folgende Werte konnten beispielhaft ermittelt werden: Bei einer Temperatur von z.B. 19 °C haben sich in 250 mL Wasser 55 mL Kohlenstoffdioxid gelöst. Der Anfangs-pH-Wert des Wassers beträgt 5,7. Nach dem Durchleiten von Kohlenstoffdioxid weist das Wasser einen pH-Wert von 4,2 auf. Für die Säurekonstante K<sub>S</sub> der Reaktion  $\text{CO}_2(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$  gilt folgende Beziehung:

$$K_S = \frac{c(\text{HCO}_3^-(\text{aq})) \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}))}{c(\text{CO}_2(\text{aq}))}$$

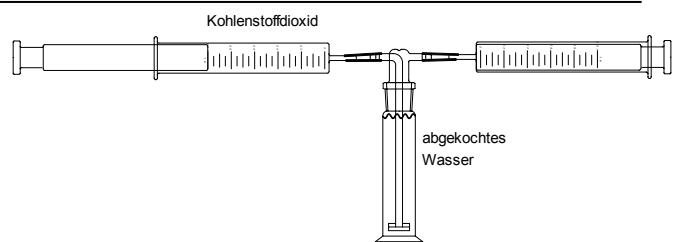
Aus den Messergebnissen können die Konzentrationen der Komponenten folgendermaßen berechnet werden:

➤ **Konzentration an H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>-Ionen**

Bei einem pH-Wert von pH = 4,2 beträgt die Konzentration an Oxonium-Ionen in der Lösung nach dem Durchleiten von Kohlenstoffdioxid:

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-4,2} \text{ mol/L} = 6,31 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

➤ **Konzentration an HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ionen**



<sup>1</sup> Laborexperimente deuten darauf hin, dass einige Schalentiere (Foraminiferen) Carbonat-Ionen zur Kalkbildung benutzen [6].

<sup>2</sup> Da das Gleichgewicht (3) im vorliegenden pH-Bereich weit auf Seiten der Hydrogencarbonat-Ionen liegt (K<sub>S</sub> = 6 · 10<sup>-11</sup>) [3], kann es in diesem Zusammenhang vernachlässigt werden.

Bei der Reaktion sind äquimolare Mengen an Oxonium- und Hydrogencarbonat-Ionen entstanden:  $\Delta c(\text{H}_3\text{O}^+) = c(\text{HCO}_3^-)$ . Die Konzentration der Hydrogencarbonat-Ionen entspricht der Differenz der Oxonium-Ionenkonzentration **nach** und **vor** Einleiten des Kohlenstoffdioxid:

$$c(\text{HCO}_3^-) = 10^{-4,2} \text{ mol/L} - 10^{-5,7} \text{ mol/L} = 6,31 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} - 2,00 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L} = 6,11 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

➤ **Konzentration an  $\text{CO}_2(\text{aq})$**

Die Konzentration an hydratisiertem Kohlenstoffdioxid  $c(\text{CO}_2(\text{aq}))$  entspricht der Konzentration des vom Wasser aufgenommenen Kohlenstoffdioxids  $c(\text{CO}_2(\text{gelöst}))$ , verringert um den Anteil, der zu Hydrogencarbonat reagiert hat:

$$c(\text{CO}_2(\text{aq})) = c(\text{CO}_2(\text{gelöst})) - c(\text{HCO}_3^-(\text{aq})).$$

$$c(\text{CO}_2(\text{aq})) = 9,17 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} - 6,11 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} = 8,98 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Die Säurekonstante  $K_S$  ist dann wie folgt zu berechnen:

$$K_S = \frac{c(\text{HCO}_3^-(\text{aq})) \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}))}{c(\text{CO}_2(\text{aq}))}$$

$$K_S = \frac{(6,11 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}) \cdot (6,31 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L})}{8,98 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}}$$

$$= 4,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$$

Der experimentell ermittelte Wert von  $K_S = 4,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$  stimmt exakt mit dem Literaturwert von  $K_S = 4,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$  für die Säurekonstante überein [3]. Tab. 1 zeigt weitere Messwerte. Die daraus berechneten Säurekonstanten  $K_S$  sind angegeben. Die Messungen 4 und 5 wurden in Anlehnung an die Bedingungen in den Ozeanen mit Salzwasser durchgeführt (35 g Natriumchlorid pro kg Wasser).

Tab. 1: Weitere experimentell ermittelte Werte

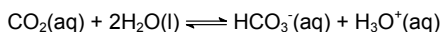
Messung	gelöstes $\text{CO}_2$ in mL/250 mL Wasser	Anfangs-pH-Wert	End-pH-Wert	$K_S$ in mol/L
1	55	5,7	4,2	$4,2 \cdot 10^{-7}$
2	64	5,15	4,15	$4,3 \cdot 10^{-7}$
3	50	5,7	4,2	$4,6 \cdot 10^{-7}$
4	57	6,3	4,3	$3,0 \cdot 10^{-7}$
5	49	6,4	4,4	$2,0 \cdot 10^{-7}$
			$K_{S, \text{Lit}}$	$4,2 \cdot 10^{-7}$

**Diskussion der Verhältnisse in den Ozeanen**

Gemäß den oben angestellten Betrachtungen liegen bei einem pH-Wert von 4,2 mit einer Hydrogencarbonat-Ionenkonzentration von  $c = 6,11 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$  nur Spuren an Hydrogencarbonat in der Lösung vor. Für den Aufbau von Kalkschalen durch Schalentiere ist die Konzentration an Hydrogencarbonat-Ionen im Ozeanwasser von Bedeutung, jedoch herrschen dort andere Bedingungen. Die folgenden Betrachtungen geben einen Eindruck davon, wie komplex die Zusammenhänge in den Ozeanen sind.

Mit Hilfe des pH-Wertes, des  $K_S$ -Wertes und der Konzentration an gelöstem Kohlenstoffdioxid im Ozean wird die theoretische Konzentration an Hydrogencarbonat-Ionen ermittelt.

Die mittlere Temperatur der Ozeane beträgt  $3,8^\circ\text{C}$  [4]. Bei dieser Temperatur nimmt die Säurekonstante der Reaktion



den Wert  $K_S = 2,90 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$  [3] an.

Der pH-Wert der Ozeane liegt bei etwa 7,5 [4]; die Konzentration an Oxonium-Ionen beträgt also  $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-7,5} \text{ mol/L} = 3,16 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$ . In einem Liter Ozeanwasser sind im Mittel 45 mL Kohlenstoffdioxid gelöst [5], dies entspricht einer Konzentration von  $c(\text{CO}_2(\text{aq})) = 1,98 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ . Für die Konzentration an Hydrogencarbonat-Ionen folgt:

$$c(\text{HCO}_3^-) = \frac{K_S \cdot c(\text{CO}_2(\text{aq}))}{c(\text{H}_3\text{O}^+)} = \frac{(2,90 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}) \cdot (1,98 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L})}{(3,16 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L})}$$

$$= 1,81 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

Bei einem pH-Wert von 7,5 sind demnach in einem Liter Wasser 1,10 g Hydrogencarbonat-Ionen enthalten. Tatsächlich ist der Hydrogencarbonat-Gehalt des Ozeanwassers mit 0,14 g/L deutlich geringer. Die Einbeziehung des Gleichgewichts (3) führt nur zu einer unwesentlichen Verringerung der Hydrogencarbonat-Ionenkonzentration um den Anteil, der zu Carbonat-Ionen umgesetzt wird. Dies ist also nicht die Ursache für den deutlich geringeren Hydrogencarbonat-Gehalt. Viele Faktoren wurden in der Berechnung aber nur abgeschätzt, wie etwa die Konzentration an gelöstem Kohlenstoffdioxid. Die Vorgänge in den Ozeanen sind außerordentlich vielschichtig: Während es sich bei der im Experiment verwendeten Apparatur um ein geschlossenes System handelt, stellen die Ozeane ein offenes System dar. Es muss daher berücksichtigt werden, dass in den Ozeanen keine stationären Bedingungen vorliegen. Ein ständiger Eintrag von Kohlenstoffdioxid aus der Atmosphäre und ein ständiger Austrag durch Absinken von abgestorbenem organischem Material und Calciumcarbonat in Form von Kalkschalen und -skeletten findet statt. Spontan, also auf rein chemischem Wege, fällt Calciumcarbonat kaum aus, obwohl die Ozeane stark an Calciumcarbonat übersättigt sind [6, 7].

**Literatur:**

- [1] A. Paschmann, T. de Vries, M. Steinmann, I. Parchmann, Die Löslichkeit von Kohlenstoffdioxid in Wasser, **CHEMKON** 7/2 (2000) 85-86
- [2] A. Paschmann, T. de Vries, K. Lüchtenborg, N. Arshadi, I. Parchmann, Die Bedeutung der Ozeane im Kohlenstoffkreislauf, Teil 1, MNU **53/3** (2000) 170-175; Teil 2, MNU **53/4** (2000) 227-231
- [3] K. v. Baczko, Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie, Kohlenstoff Teil C3, Weinheim 1973, 118
- [4] A. C. Duxbury, A. B. Duxbury, An Introduction to the World's Oceans, Dubuque, IA, 1997<sup>5</sup>
- [5] C. M. Lalli, T. R. Parsons, Biological Oceanography: An Introduction, University of British Columbia, Oxford 1993
- [6] Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung, Zweijahresbericht 1996/97, 1997
- [7] J. Wright, Seawater: Its Composition, Properties and Behaviour, Oxford 1995<sup>2</sup>, 111

*Anschrift:*

*Dr. Antje Paschmann, Spannweg 11, 38176 Wendeburg/Sophiental*