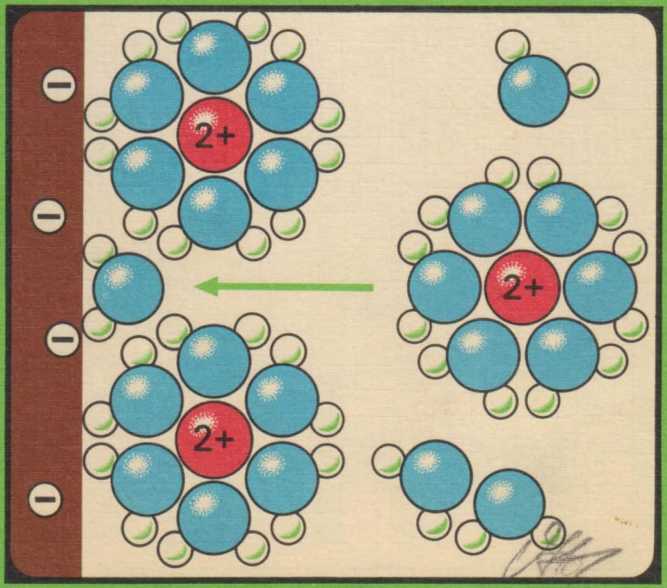
Chemie

12



Periodensystem der Elemente (Kurzperiodensystem)

Periode	I. Hauptgruppe / Nebengruppe	II. Hauptgruppe / Nebengruppe	III. Hauptgruppe / Nebengruppe	IV. Hauptgruppe / Nebengruppe	V. Hauptgruppe / Nebengruppe	VI. Hauptgruppe / Nebengruppe	VII. Hauptgruppe / Nebengruppe	VIII. Hauptgruppe / Nebengruppe
1	1 1,008 2,1 **H** Wasserstoff							2 4,003 **He** Helium
2	3 6,94 1,0 **Li** Lithium	4 9,01 1,5 **Be** Beryllium	5 10,81 2,0 **B** Bor	6 12,01 2,5 **C** Kohlenstoff	7 14,007 3,0 **N** Stickstoff	8 15,999 3,5 **O** Sauerstoff	9 18,998 4,0 **F** Fluor	10 20,18 **Ne** Neon
3	11 22,989 0,9 **Na** Natrium	12 24,31 1,2 **Mg** Magnesium	13 26,98 1,5 **Al** Aluminium	14 28,09 1,8 **Si** Silizium	15 30,97 2,1 **P** Phosphor	16 32,06 2,5 **S** Schwefel	17 35,45 3,0 **Cl** Chlor	18 39,95 **Ar** Argon
4	19 39,10 0,8 **K** Kalium	20 40,08 1,0 **Ca** Kalzium	21 44,96 1,3 **Sc** Skandium	22 47,90 1,5 **Ti** Titan	23 50,94 1,6 **V** Vanadin	24 51,996 1,6 **Cr** Chrom	25 54,94 1,5 **Mn** Mangan	26 55,85 1,8 **Fe** Eisen / 27 58,93 1,8 **Co** Kobalt / 28 58,70 1,8 **Ni** Nickel
	29 63,55 1,9 **Cu** Kupfer	30 65,38 1,6 **Zn** Zink	31 69,72 1,6 **Ga** Gallium	32 72,59 1,8 **Ge** Germanium	33 74,92 2,0 **As** Arsen	34 78,96 2,4 **Se** Selen	35 79,90 2,8 **Br** Brom	36 83,80 **Kr** Krypton
5	37 85,47 0,8 **Rb** Rubidium	38 87,62 1,0 **Sr** Strontium	39 88,91 1,3 **Y** Yttrium	40 91,22 1,4 **Zr** Zirkonium	41 92,91 1,6 **Nb** Niob	42 95,94 1,8 **Mo** Molybdän	43 [97] 1,9 **Tc** Technetium	44 101,07 2,2 **Ru** Ruthenium / 45 102,91 2,2 **Rh** Rhodium / 46 106,44 2,2 **Pd** Palladium
	47 107,87 1,9 **Ag** Silber	48 112,40 1,7 **Cd** Kadmium	49 114,82 1,7 **In** Indium	50 118,69 1,8 **Sn** Zinn	51 121,75 1,9 **Sb** Antimon	52 127,60 2,1 **Te** Tellur	53 126,90 2,5 **I** Jod	54 131,30 **Xe** Xenon
6	55 132,91 0,7 **Cs** Zäsium	56 137,34 0,9 **Ba** Barium	57* 138,91 1,1 **La** Lanthan	72 178,49 1,3 **Hf** Hafnium	73 180,95 1,5 **Ta** Tantal	74 183,85 1,7 **W** Wolfram	75 186,2 1,9 **Re** Rhenium	76 190,2 2,2 **Os** Osmium / 77 192,2 2,2 **Ir** Iridium / 78 195,09 2,2 **Pt** Platin
	79 196,97 2,4 **Au** Gold	80 200,59 1,9 **Hg** Quecksilber	81 204,37 1,8 **Tl** Thallium	82 207,2 1,8 **Pb** Blei	83 208,98 1,9 **Bi** Wismut	84 209 2,0 **Po** Polonium	85 [210] 2,2 **At** Astat	86 [222] **Rn** Radon
7	87 [223] 0,7 **Fr** Franzium	88 226,02 0,9 **Ra** Radium	89** [227] 1,1 **Ac** Aktinium	104 [261] **(Ku)** Kurtschatovium	105 [262] **(Ns)** Nielsbohrium			

* Lanthanide

58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
140,12 1,1 **Ce** Zer	140,91 1,1 **Pr** Praseodym	144,24 1,1 **Nd** Neodym	[145] 1,1 **Pm** Promethium	150,35 1,2 **Sm** Samarium	151,96 1,2 **Eu** Europium	157,25 1,2 **Gd** Gadolinium	158,92 1,2 **Tb** Terbium	162,50 1,2 **Dy** Dysprosium	164,93 1,2 **Ho** Holmium	167,26 1,2 **Er** Erbium	168,93 1,2 **Tm** Thulium	173,04 1,2 **Yb** Ytterbium	174,97 1,2 **Lu** Lutetium

** Aktinide

90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
232,04 1,3 **Th** Thorium	231,03 1,5 **Pa** Protaktinium	238,03 1,7 **U** Uran	237,05 1,3 **Np** Neptunium	[244] 1,3 **Pu** Plutonium	[243] 1,3 **Am** Amerizium	[247] 1,3 **Cm** Curium	[247] 1,3 **Bk** Berkelium	[251] 1,3 **Cf** Kalifornium	[252] 1,3 **Es** Einsteinium	[257] 1,3 **Fm** Fermium	[258] 1,3 **Md** Mendelevium	[259] 1,3 **No** Nobelium	[260] 1,3 **Lr** Lawrencium

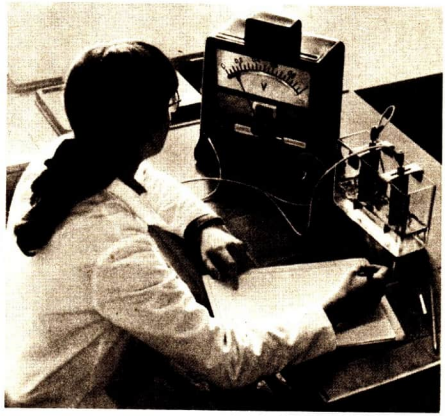
Eigenschaften der Oxide: basisch; basisch/sauer; sauer; Edelgase

Schlüssel: Ordnungszahl, relative Atommasse, Elektronegativitätswert, Farbe, Symbol, Name — 7 14,007 3,0 **N** Stickstoff

© Verlag Harri Deutsch

Chemie

Lehrbuch für Klasse 12



Volk und Wissen
Volkseigener Verlag Berlin
1986

Autoren:

Dr. Heinz Bogisch (Abschnitte 40 bis 53)
Studienrat Dr. Wolfram Felber (Abschnitte 54 bis 63)
Prof. Dr. habil. Rolf Mitzner (Abschnitte 1 bis 10)
Prof. Dr. sc. Gerhard Röbisch (Abschnitte 19 bis 39)
Dr. Joachim Schmidt (Abschnitte 11 bis 18)
Studienrat Detlef Wagner (Bearbeitung des Abschnitts „Komplexe Aufgaben")

Leiter des Autorenkollektivs: Prof. Dr. sc. Bruno Janke, Doz. Dr. sc. Helmut Barthel

Redaktion: Werner Trebing, Edward Gutmacher

Vom Ministerium für Volksbildung der Deutschen Demokratischen Republik als Schulbuch bestätigt

© Volk und Wissen Volkseigener Verlag Berlin
4. Auflage
Ausgabe 1981
Lizenz Nr. 203 · 1 000/85 (DN 03 12 53-4)
LSV 0681
Zeichnungen: Fritz Hampel
Einband: Manfred Behrendt
Typografische Gestaltung: Atelier vwv, Wolfgang Lorenz
Printed in the German Democratic Republic
Gesamtherstellung:
Grafischer Großbetrieb Völkerfreundschaft Dresden
Schrift: 9/10 Gill Monotype
Redaktionsschluß: 29. Mai 1985
Bestell-Nr.: 730 864 3
Schulpreis DDR: 3,40

Inhalt

Energieumsatz bei chemischen Reaktionen

Anwendung des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik auf chemische Reaktionen

1 Zusammenhang von Stoffumsatz und Energieumsatz 8 Molare Reaktionswärme 8 Chemische Reaktion und chemisches System 10
2 Volumenarbeit bei chemischen Reaktionen 11
3 Änderung der inneren Energie bei chemischen Reaktionen 14
4 Molare Reaktionsenergie und molare Reaktionsenthalpie ..... 16 Molare Reaktionsenergie 16 Molare Reaktionsenthalpie 17 Diskussion molarer Reaktionsenthalpien 19

Bestimmung der molaren Reaktionsenthalpie

5 Kalorimetrische Bestimmung 21
6 Satz von Hess 23
7 Berechnung molarer Reaktionsenthalpien aus Tabellenwerten 25

Bedeutung von Reaktionsenthalpien

8 Energetische Aspekte chemisch-technischer Verfahren 27
9 Molare Reaktionsenthalpie und Verlaufsrichtung einer chemischen Reaktion 30
10 Wiederholung und Übung 31

Chemisches Gleichgewicht

Massenwirkungsgesetz

11 Chemisches Gleichgewicht und Reaktionsgeschwindigkeit 34
12 Reaktionsgeschwindigkeit ..... 35 Reaktionsgeschwindigkeit als Differentialquotient 35 Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration 36 Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur 37 Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von Katalysatoren 38
13 Kinetische Ableitung des Massenwirkungsgesetzes .. 38

14 Anwendung des Massenwirkungsgesetzes 41
Berechnungen auf der Grundlage des Massenwirkungsgesetzes 41 Ausbeute einer chemischen Reaktion 43 Einfluß der Reaktionsbedingungen auf die Ausbeute 43

Gasgleichgewichte

15 Massenwirkungsgesetz bei Gasgleichgewichten 46
16 Massenwirkungsgesetz und Konvertierungsgleichgewicht 48
Konvertierungsgleichgewicht 48 Berechnung einer Ausgangsstoffmenge 48
17 Massenwirkungsgesetz und wichtige chemisch-technische Prozesse 49
Ammoniaksynthese 49 Schwefeldioxid/Schwefeltrioxid-Gleichgewicht 50 Ökonomisch günstige Führung chemisch-technischer Prozesse 51
18 Wiederholung und Übung 51

Löslichkeitsgleichgewichte

19 Fällen und Auflösen von Salzen 52
20 Löslichkeitsprodukt 53
21 Löslichkeitsprodukt und Löslichkeit 56
22 Fraktionierte Fällung 57
23 Veränderung der Löslichkeit durch gleichionige Zusätze und durch Komplexbildung 57
Verringerung der Löslichkeit durch gleichionige Zusätze 57 Erhöhung der Löslichkeit durch Komplexbildung 58

Säure-Base-Gleichgewichte in wäßrigen Lösungen

24 Reaktionen mit Protonenübergang 60
25 Säure-Base-Theorie nach Brönsted 61
26 Korrespondierende Säure-Base-Paare 63
27 Vergleich von Säure-Base-Reaktionen mit Redoxreaktionen 64
28 Protolysegleichgewicht des Wassers 66
29 pH-Wert wäßriger Lösungen 68
30 Die Säurereaktion und die Basereaktion mit Wasser 69
31 Hydratisierte Kationen als Säuren 72
32 Berechnung des pH-Wertes wäßriger Lösungen von sehr starken Säuren und Basen 73
33 Berechnung des pH-Wertes wäßriger Lösungen von starken bis schwachen Säuren und Basen 75
34 Pufferlösungen 78
35 Neutralisation 80
36 Grundlagen der Neutralisationsanalyse 81
37 Auswertung einer Neutralisationsanalyse 82
38 Verlauf der Neutralisationsanalyse 84
Farbindikatoren 84 Neutralisationskurven 86
39 Wiederholung und Übung 87

Praktikum

Reaktionsarten

40 Redoxreaktion 90
41 Säure-Base-Reaktion 91
42 Substitutionsreaktion 92
43 Additionsreaktion 93
44 Eliminierungsreaktion 93
45 Wiederholung und Übung 94

Gesetzmäßigkeiten der chemischen Reaktion

46 Molare Reaktionsenthalpie 96
47 Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit einer chemischen Reaktion von der Konzentration, der Temperatur und von Katalysatoren 97
48 Einstellung des chemischen Gleichgewichts 97
49 Veränderungen des chemischen Gleichgewichts 98
50 Wiederholung und Übung 98

Zusammensetzung von Stoffen

51 Prüfen eines Stoffgemisches auf das Vorhandensein bestimmter Ionen 99
52 Ermitteln der Summenformel eines Stoffes..... 100
53 Wiederholung und Übung 101

Elektrochemie

Elektrolyte – elektrochemische Spannungsreihe

54 Elektrolyte 104
Echte Elektrolyte 104 Potentielle Elektrolyte 107
55 Elektrodenpotential 108
Ausbildung eines Elektrodenpotentials 108 Vergleich von Elektrodenpotentialen 111
56 Elektrochemische Spannungsreihe 112
Standardelektrodenpotentiale 112 Daniell-Element 115 Elektrochemische Reaktionen 116
57 Elektrochemische Korrosion..... 118
Bildung von Lokalelementen 118 Beispiele für die elektrochemische Korrosion 119 Möglichkeiten des Korrosionsschutzes 122

Elektrolyse

58 Vorgänge bei der Elektrolyse 125
Elektrolytische Leitfähigkeit 125 Reaktionen an den Elektroden 126 Elektrolyse in wäßriger Lösung 127
59 Faradaysche Gesetze 130
Erstes Faradaysches Gesetz 130 Zweites Faradaysches Gesetz 131 Beispiele zur Anwendung der Faradayschen Gesetze 133

60 Schmelzflußelektrolyse zur Herstellung von Aluminium 134
Herstellung von Metallen 134 Ausgangsstoff für die Herstellung von Aluminium 135 Elektrolyse von Aluminiumoxid 136

Technische Anwendung der Umwandlung chemischer Energie in elektrische Energie

61 Galvanische Elemente als elektrochemische Spannungsquellen 138
Arten, Prinzip und technische Voraussetzungen galvanischer Elemente 138 Zink-Kohle-Element und andere technische Primärelemente 140
62 Bleisammler als Beispiel eines Sekundärelements ... 142
Aufbau und Funktion des Bleisammlers 142 Anwendung des Bleisammlers und andere Sammlertypen 144
63 Wiederholung und Übung 145

Lösungen zu Aufgaben 147
Komplexe Aufgaben 149
Register 157

Erläuterungen

1 *Lehrbuchabschnitte.* Das Buch ist in 63 Abschnitte gegliedert, von denen jeder inhaltlich einen abgeschlossenen Gedankengang darstellt. Diese Abschnitte sind fortlaufend numeriert.

Tabellen, Übersichten und *Abbildungen* im Text sind fortlaufend numeriert.

▼ **1** *Beschreibungen der Experimente* sollen in kurzer Form über das Wesentliche der wichtigsten Unterrichtsexperimente informieren. Sie stellen jedoch keine Experimentieranleitung dar! Das Wort *Vorsicht* weist darauf hin, daß im Ablauf der Experimente Gefahren auftreten können oder die verwendeten Stoffe gefährlich sind. Die Beschreibungen der Experimente sind fortlaufend numeriert und befinden sich stets in den schmalen Spalten der Seiten.

① *Aufgaben* befinden sich stets in den schmalen Spalten der Seiten. Im Text wird auf sie verwiesen. Die Aufgaben sind für jede Doppelseite gesondert numeriert.

▶ *Zusammenfassungen* und *Merkstoff*

■ *Beispiele* zur Erläuterung des Textes

/ *Hinweise* auf andere Seiten des Buches beziehungsweise auf andere Schulbücher

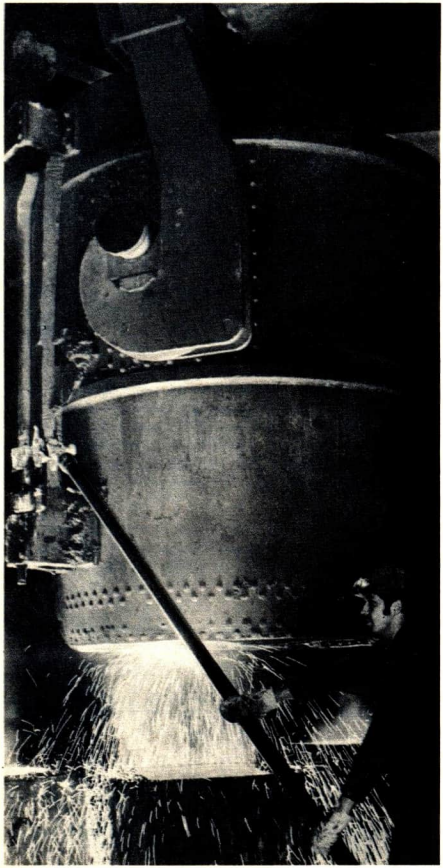
LB Lehrbuch

TW 11/12 Tafelwerk Mathematik – Physik – Chemie Klassen 11/12

ChÜb Chemie in Übersichten

Ch-SE Schülerexperimente für die Klassen 11 und 12

Energieumsatz bei chemischen Reaktionen



Bei chemischen Reaktionen sind Stoffumwandlungen stets mit Energieumwandlungen verbunden. Chemische Reaktionen mit Wärmeentwicklung bilden die Grundlage für die Energieerzeugung. Der größte Teil des Energiebedarfs wird durch Verbrennung von Kohle, Gas und Erdölbestandteilen gedeckt. Die chemischen Reaktionen bei der Verbrennung aller dieser Brennstoffe sind exotherme Reaktionen. Viele chemisch-technische Verfahren lassen sich ohne großen Energieverbrauch bei höheren Temperaturen durchführen, wenn exotherme Reaktionen genutzt werden können.

Verschiedene chemische Produkte, wie Metalle, Plaste und Baustoffe, entstehen durch endotherme Reaktionen. Bei den entsprechenden chemisch-technischen Verfahren muß für den Ablauf der chemischen Reaktionen ständig Energie zugeführt werden. Zusätzliche Energie ist für die Sicherung günstiger Reaktionsbedingungen notwendig. Bei vielen chemisch-technischen Verfahren entfällt mehr als die Hälfte der Kosten auf den Energieanteil. Es kommt deshalb darauf an, den Aufwand an Energie je Tonne Reaktionsprodukt zu senken.

Anwendung des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik auf chemische Reaktionen

In der chemischen Industrie der Deutschen Demokratischen Republik wird ein erheblicher Teil der gesamten erzeugten Energie benötigt. Ein Beispiel für ein sehr energieintensives chemisch-technisches Verfahren ist die Herstellung von Kalziumkarbid. Die der chemischen Gleichung

$$CaO + 3\,C \longrightarrow CaC_2 + CO$$

entsprechende chemische Reaktion ist stark endotherm. Für die Herstellung von 1 mol Kalziumkarbid ist theoretisch ein Energieaufwand von 470 kJ notwendig. Bei der technischen Durchführung dieses Verfahrens wird wesentlich mehr Energie benötigt.
Eine Voraussetzung für eine energetisch günstige Führung solcher Verfahren sind Kenntnisse über molare Reaktionsenthalpien und molare Reaktionsenergien.

1 Zusammenhang von Stoffumsatz und Energieumsatz

Molare Reaktionswärme

Bei allen chemischen Reaktionen sind Stoffumsatz und Energieumsatz miteinander verbunden (Experimente 1 und 2).
Bei jeder chemischen Reaktion ist die entstehende beziehungsweise zugeführte Reaktionswärme der Stoffmenge der umgesetzten Atome, Ionen oder Moleküle beziehungsweise der entstehenden Atome, Ionen oder Moleküle direkt proportional.

■ Für die Synthese von Wasser aus Wasserstoff und Sauerstoff läßt sich diese Proportionalität aus Tabelle 1 ablesen. Die Werte gelten unter der Voraussetzung, daß Wasser in flüssigem Aggregatzustand entsteht.

Tabelle 1 Zusammenhang zwischen der Stoffmenge des gebildeten Wassers und der entsprechenden Reaktionswärme

Stoffmenge n des Wassers in mol	Abgegebene Reaktionswärme Q in kJ
0,5	143
1,0	286
1,5	429
2,0	572

▶ **Bei jeder chemischen Reaktion sind Energieumsatz und Stoffumsatz gekoppelt.**

▼ 1 Auf ein kleines Stück Kalziumkarbid werden 10 ml Wasser gegeben. Die Temperaturänderung ist zu ermitteln.

▼ 2 5 Spatelspitzen Ammoniumchlorid werden in 10 ml Wasser gelöst. Die Temperaturänderung ist zu ermitteln.

Aus dem Zusammenhang zwischen Reaktionswärme und Stoffumsatz folgt die Notwendigkeit, bei der Angabe einer Reaktionswärme für eine chemische Reaktion auch anzugeben, für welchen Stoffmengenumsatz diese Reaktionswärme gilt.
Der Stoffmengenumsatz ist jeweils der chemischen Gleichung zu entnehmen.

■ $2\,H_2 + O_2 \longrightarrow 2\,H_2O$; $\quad Q = -572{,}0\ kJ$

Für den Vergleich von Reaktionswärmen unterschiedlicher chemischer Reaktionen ist es zweckmäßig, die Reaktionswärme immer auf die gleiche Anzahl von umgesetzten Atomen, Ionen und Molekülen zu beziehen. Dies geschieht, wenn man die Reaktionswärme als molare Reaktionswärme angibt. Die **molare Reaktionswärme Q_m** erhält man durch Dividieren der Reaktionswärme durch die Stoffmenge.

$$Q_m = \frac{Q}{n}$$

Die molare Reaktionswärme hat die Einheit $kJ \cdot mol^{-1}$.
Die Stoffmenge n für diese Berechnung ergibt sich aus der zugehörigen chemischen Gleichung, das heißt, molare Reaktionswärmen können nur in Verbindung mit einer chemischen Gleichung berechnet und diskutiert werden.
Die Stoffmenge n kann sich auf beliebige zählbare Objekte beziehen. Es lassen sich nicht nur Atome, Ionen, Moleküle und Formeleinheiten zählen, sondern auch die einer chemischen Gleichung entsprechenden Umsätze von Teilchen, die **Formelumsätze.**

▶ **Die molare Reaktionswärme Q_m läßt sich aus dem Quotienten aus der Reaktionswärme und der Stoffmenge der Formelumsätze entsprechend der angegebenen chemischen Gleichung berechnen.**

■ Es soll die Bildung von 2 mol Wasser, das heißt von $2 \cdot 6{,}02 \cdot 10^{23}$ Molekülen Wasser betrachtet werden. Dabei ist die Reaktionswärme $Q = -572{,}0$ kJ.

1. Die chemische Gleichung ist $2\,H_2 + O_2 \longrightarrow 2\,H_2O$.

Die gebildete Stoffmenge an Wasser (2 mol) entspricht genau den Formelumsätzen nach der Reaktionsgleichung. Die Stoffmenge der Formelumsätze ist $n = 1$ mol.
Die molare Reaktionswärme beträgt

$$Q_{m,1} = \frac{Q}{n}$$

$$Q_{m,1} = \frac{-572{,}0\ kJ}{1\ mol}$$

$$Q_{m,1} = -572{,}0\ kJ \cdot mol^{-1}.$$

2. Die chemische Gleichung ist $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow H_2O$.

Diese chemische Gleichung ist dann besser, wenn die Betrachtung des gebildeten Wassers besonders im Vordergrund steht. Die gebildete Stoffmenge an Wasser (2 mol) entspricht nun den doppelten Formelumsätzen nach der neuen chemischen Gleichung. Die Stoffmenge dieser Formelumsätze ist dann $n = 2$ mol. Die molare Reaktionswärme beträgt nun

$$Q_{m,2} = \frac{Q}{n}$$

$$Q_{m,2} = \frac{-572{,}0\ \text{kJ}}{2\ \text{mol}}$$

$$Q_{m,2} = -286{,}0\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\,.$$

Allgemein wird die Stoffmenge der Formelumsätze durch die Faktoren in der verwendeten chemischen Gleichung bestimmt, zum Beispiel:

$\nu_A\,A + \nu_B\,B \longrightarrow \nu_C\,C + \nu_D\,D$.

Diese Faktoren werden **Stöchiometriezahlen** genannt. In der angegebenen chemischen Gleichung bedeuten ν_A, ν_B, ν_C und ν_D die Stöchiometriezahlen der Stoffe A, B, C, D.

Oft wird dem im Mittelpunkt der Betrachtung stehenden Stoff die Stöchiometriezahl $\nu = 1$ zugeteilt. Dadurch können andere Reaktionsteilnehmer auch gebrochene Stöchiometriezahlen erhalten (Tab. 2). ① ② ③

Tabelle 2 Molare Reaktionswärmen einiger chemischer Reaktionen

Chemische Gleichung	Molare Reaktionswärme Q_m
$S + O_2 \longrightarrow SO_2$	$-270{,}0\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$Mn + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow MnO$	$-385{,}2\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\frac{1}{2} Cl_2 + \frac{1}{2} H_2 \longrightarrow HCl$	$-\ 92{,}3\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$Cl_2 + H_2 \longrightarrow 2\,HCl$	$-184{,}6\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$CO_2 \longrightarrow C + O_2$	$+393{,}5\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O$	$-890{,}7\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\frac{1}{2} N_2 + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow NO$	$+\ 90{,}4\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Chemische Reaktion und chemisches System

Der wesentliche Teil der Anordnung für eine chemische Reaktion wird **chemisches System** genannt. Er ist von der **Umgebung** abgegrenzt.

---

① Für eine chemische Reaktion können verschiedene chemische Gleichungen angegeben werden. Die übliche chemische Gleichung für die Ammoniaksynthese ist
$N_2 + 3\,H_2 \rightleftarrows 2\,NH_3$.
Entwickeln Sie chemische Gleichungen für die Ammoniaksynthese, bei denen Wasserstoff beziehungsweise Ammoniak die Stöchiometriezahl 1 haben!

② Bei der chemischen Reaktion von 3,25 g Aluminium mit Chlorwasserstoff zu Aluminiumchlorid wird eine Reaktionswärme von 51 620 J frei. Berechnen Sie die molare Reaktionswärme entsprechend der chemischen Gleichung

$Al + 3\,HCl \longrightarrow AlCl_3 + \frac{3}{2} H_2$!

③ Nennen Sie weitere Beispiele für exotherme und endotherme Reaktionen!

④ Beschreiben Sie die Durchführung der Reaktion
$CaC_2\,(s) + 2\,H_2O\,(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(s) + C_2H_2(g)$
in einem offenen, in einem geschlossenen und in einem abgeschlossenen System!

⑤ Unterscheiden Sie folgende Vorgänge nach Arten chemischer Systeme: Reduktion von Kupfer(II)-oxid durch Eisen im Reagenzglas, Reaktion von Chlorwasserstoffsäure mit Zink in einem Zutropfgasentwickler, Auflösen von Natriumhydroxid in Wasser in einem Dewar-Gefäß! Begründen Sie Ihre Entscheidung!

⑥ Nennen Sie Beispiele für chemische Reaktionen, bei denen neben Wärme noch andere Energieformen auftreten!

■ Wird Chlorwasserstoffsäure mit Natriumhydroxidlösung in einem Becher neutralisiert, so wird das Stoffgemisch im Becher als chemisches System betrachtet. Das Laboratorium bildet die Umgebung.

Um die quantitativen Beziehungen zwischen Stoffumsatz und Energieumsatz zu untersuchen, ist es notwendig zu beachten, ob während einer chemischen Reaktion Stoffe oder Energie mit der Umgebung ausgetauscht werden oder ob ein solcher Austausch nicht stattfindet (Abb. 1). Je nach dem Austausch mit der Umgebung werden drei verschiedene Arten von chemischen Systemen unterschieden:

1. Mit der Umgebung findet weder ein Stoffaustausch noch ein Energieaustausch statt. Solche chemischen Systeme heißen **abgeschlossene Systeme.**
2. Mit der Umgebung findet ein Energie-, aber kein Stoffaustausch statt. Chemische Systeme dieser Art heißen **geschlossene Systeme.**
3. Tauscht ein System mit seiner Umgebung Energie und Stoff aus, so wird es als **offenes System** bezeichnet. ④ ⑤

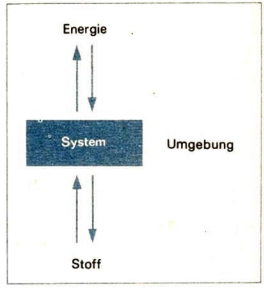


Abb. 1 Stoffaustausch und Energieaustausch eines chemischen Systems mit der Umgebung

■ Bei der chemischen Reaktion von Chlorwasserstoffsäure mit Natriumhydroxidlösung ist nur Energieaustausch mit der Umgebung möglich (Erwärmung der Umgebung durch auftretende Reaktionswärme). Es handelt sich um ein geschlossenes System. Bei der chemischen Reaktion von Zink mit Chlorwasserstoffsäure in einem Becher entweicht Wasserstoff, außerdem wird Wärme an die Umgebung abgegeben. Es handelt sich um ein offenes System.

Der Energieumsatz bei chemischen Reaktionen wird nachfolgend vor allem bei geschlossenem System untersucht.
Der Zustand eines chemischen Systems wird durch die Temperatur T, den Druck p sowie die Zusammensetzung des Stoffgemisches angegeben. Für den Aggregatzustand der reagierenden Stoffe sind die Symbole s (fest)[1], l (flüssig)[2] und g (gasförmig)[3] üblich.

2 Volumenarbeit bei chemischen Reaktionen

Der Energieumsatz bei chemischen Reaktionen vollzieht sich nicht nur als Wärmeabgabe oder Wärmeaufnahme. Es gibt chemische Reaktionen, bei denen ein Teil der chemischen Energie in Lichtenergie, mechanische Energie oder elektrische Energie umgewandelt wird. Bei vielen chemischen Reaktionen ändert sich außerdem das Volumen des Systems beim Ablauf der chemischen Reaktion (Experiment 3). Dann finden drei Veränderungen statt: stoffliche Veränderungen, Wärmeaustausch und Volumenveränderungen. ⑥

[1]) solid (englisch) = fest
[2]) liquid (englisch) = flüssig
[3]) gaseous (englisch) = gasförmig

▼ 3 In ein Reagenzglas werden 25 ml verdünnte Chlorwasserstoffsäure gegeben. Das Reagenzglas ist mit einem Kolbenprober zu verbinden und in einen Becher mit Wasser zu tauchen (Abb. 2). Dann werden 0,3 g Zinkpulver zur Chlorwasserstoffsäure zugesetzt. Temperatur- und Volumenänderung sind zu beobachten.

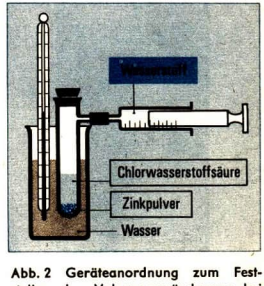


Abb. 2 Geräteanordnung zum Feststellen der Volumenveränderung bei der chemischen Reaktion von Chlorwasserstoffsäure mit Zink

■ Bei der Reaktion von Kalziumkarbid mit Wasser entsteht Äthin. Das Volumen des Systems wird größer. Es entwickelt sich Wärme.

$$CaC_2\ (s) + 2\ H_2O\ (l) \longrightarrow Ca(OH)_2\ (s) + C_2H_2\ (g)$$

Bei chemischen Reaktionen mit Gasentwicklung muß gegen den äußeren Druck p der Luft Arbeit verrichtet werden. Neben dem Energieverlust des Systems durch Wärmeabgabe an die Umgebung tritt noch ein Energieverlust durch Ausdehnungsarbeit auf. Das Volumen verändert sich von V_a zu Beginn der chemischen Reaktion auf V_e nach Ablauf der chemischen Reaktion (Abb. 3). Bei konstanter Temperatur und konstantem Druck gilt für die Volumenarbeit der chemischen Reaktion

$$W = -p\,(V_e - V_a)$$
$$W = -p \cdot \Delta V\,.$$

V_e Volumen am Ende der chemischen Reaktion
V_a Volumen am Anfang der chemischen Reaktion

Durch das negative Vorzeichen wird die Festlegung für die Abgabe der Energie nach außen berücksichtigt (/ LB Ph 11, S. 69). ①

Da die Volumenarbeit durch den Ablauf einer chemischen Reaktion erfolgt, verwendet man molare Größen. Durch Division beider Seiten der Gleichung durch die Stoffmenge n der Formelumsätze erhält man

$$\frac{W}{n} = -p \cdot \frac{\Delta V}{n}\,.$$

$\frac{W}{n}$ ist die **molare Volumenarbeit** W_m.

$p \cdot \frac{\Delta V}{n}$ ist die Volumenarbeit, die sich auf die Stoffmenge der Formelumsätze bezieht. Sie wird mit $p \cdot \Delta V_m$ bezeichnet. Um die Beziehung zur chemischen Reaktion deutlich zu machen, verwendet man den Index R.

$$W_m = -p \cdot \Delta_R V_m$$

$\Delta_R V_m$ Änderung des molaren Volumens bei der chemischen Reaktion

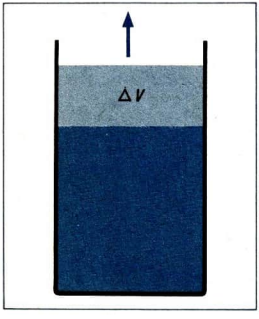


Abb. 3 Bei chemischen Reaktionen mit Gasentwicklung wird vom chemischen System Volumenarbeit verrichtet.

Für eine allgemein formulierte chemische Reaktion

$$\nu_A\,A + \nu_B\,B \longrightarrow \nu_C\,C + \nu_D\,D$$

ergibt sich für die molare Volumenänderung

$$\Delta_R V_m = (\nu_C\,V_{mC} + \nu_D\,V_{mD}) - (\nu_A V_{mA} + \nu_B V_{mB}),$$

also die Differenz der molaren Volumen jeweils multipliziert mit den Stöchiometriezahlen.

■ Für die chemische Reaktion

$$N_2 + 3\,H_2 \longrightarrow 2\,NH_3$$

ergibt sich

$\Delta_R V_m = 2 \cdot V_{mNH_3} - (1 \cdot V_{mN_2} + 3 \cdot V_{mH_2})$

und für die molare Volumenarbeit

$W_m = -p\,(2\,V_{mNH_3} - 1 \cdot V_{mN_2} - 3\,V_{mH_2})$.

▶ **Volumenarbeit wird bei chemischen Reaktionen verrichtet, wenn sich das Volumen des chemischen Systems während der chemischen Reaktion verändert.** ② ③ ④

Eine deutliche Volumenänderung tritt während einer chemischen Reaktion, die bei konstanter Temperatur durchgeführt wird, nur auf, wenn gasförmige Reaktionsprodukte entstehen oder gasförmige Ausgangsstoffe umgesetzt werden.
Bei der chemischen Reaktion

$CaCO_3\,(s) \longrightarrow CaO\,(s) + CO_2\,(g)$,

wenn sie isobar durchgeführt wird, dehnt sich das System gegen den Druck der Atmosphäre aus und verrichtet Arbeit.
Bei der chemischen Reaktion

$FeO\,(s) + H_2\,(g) \longrightarrow Fe\,(s) + H_2O\,(l)$

wird der gasförmige Wasserstoff umgesetzt, am System wird Volumenarbeit verrichtet.
Bei der chemischen Reaktion

$H_2\,(g) + I_2\,(g) \xrightarrow{300\ K} 2\,HI\,(g)$

werden gleiche Stoffmengen Gas umgesetzt und gebildet. Das Volumen ändert sich nicht. Es tritt keine Volumenarbeit auf.

■ Berechnung der molaren Volumenarbeit

Die molare Volumenarbeit W_m für die Reaktion von Kalziumkarbid mit Wasser bei der Temperatur von 0 °C und einem Druck von 101 325 Pa ist zu berechnen.

Gegeben: *Gesucht:*

$p = 101\,325$ Pa $\quad V_{mC_2H_2} = 22{,}4\ l \cdot mol^{-1}$ $\quad W_m$
$p = 101\,325\ N \cdot m^{-2}$ $\quad V_{mC_2H_2} = 0{,}0224\ m^3 \cdot mol^{-1}$

Lösung:

$CaC_2\,(s) + 2\,H_2O\,(l) \longrightarrow Ca(OH)_2\,(s) + C_2H_2\,(g)$

$W_m = -p\,(V_{mC_2H_2} + V_{mCa(OH)_2} - V_{mCaC_2} - 2\,V_{mH_2O})$

Das molare Volumen der festen und flüssigen Stoffe kann vernachlässigt werden.

$W_m = -p \cdot V_{mC_2H_2}$
$W_m = -101\,325\ N \cdot m^{-2} \cdot 0{,}0224\ m^3 \cdot mol^{-1}$
$W_m = -2269{,}7\ N \cdot m \cdot mol^{-1}$
$W_m = -2{,}27\ kJ \cdot mol^{-1}$

Durch die Volumenvergrößerung verliert das System 2,27 kJ, wenn 1 mol Kalziumkarbid reagiert hat.
⑤ ⑥

① Vergleichen Sie die Volumenarbeit einer chemischen Reaktion mit der Arbeit an einem Gas in einem Zylinder mit Kolben (↗ LB Ph 11, S. 67)!

② Bei welchen nachstehenden chemischen Reaktionen tritt bei konstantem Druck eine Volumenarbeit auf?

a) $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow H_2O\,(l)$

b) $CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2$
c) $CO_2 + H_2 \longrightarrow CO + H_2O\,(g)$
d) $H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$ in Lösung

③ Weshalb verläuft die chemische Reaktion von Wasserstoff mit Jod zu Jodwasserstoff
$H_2\,(g) + I_2\,(g) \longrightarrow 2\,HI\,(g)$
ohne Volumenarbeit?

④ Begründen Sie, weshalb bei der Fällung von Silberchlorid aus Silberionen und Chlorid-Ionen keine Volumenarbeit auftritt!

⑤ Berechnen Sie die molare Volumenarbeit bei 0 °C und 101 325 Pa für die chemischen Reaktionen bei konstantem Druck!

a) $N_2 + 3\,H_2 \longrightarrow 2\,NH_3$
b) $CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2$
c) $SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow SO_3\,(s)$
d) $Mg + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow MgO$

⑥ Bei einer Temperatur von 794 K und einem Druck von 300 kPa wird Eisen(III)-oxid durch Wasserstoff reduziert. Es gilt folgende Gleichung:
$Fe_2O_3 + 3\,H_2 \longrightarrow 2\,Fe + 3\,H_2O$.
Wird bei dieser Reaktion Volumenarbeit verrichtet?

Volumenveränderungen sind bei der Angabe der Reaktionswärme für chemische Reaktionen zu berücksichtigen.
Wird die chemische Reaktion

$$N_2 + 3\,H_2 \longrightarrow 2\,NH_3$$

in einem geschlossenen Gefäß durchgeführt, so tritt nur eine Druckabnahme, aber keine Volumenänderung ein. Folglich ist mit dem Ablauf der chemischen Reaktion bei konstantem Volumen keine Volumenarbeit verbunden. Wird die Reaktion aber so durchgeführt, daß der Gesamtdruck konstant bleibt, kann das Volumen also bei Ablauf der chemischen Reaktion abnehmen, dann wird am System Volumenarbeit verrichtet. Bei der Synthese von Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff ist die molare Reaktionswärme also abhängig von den Reaktionsbedingungen. ①
Immer wenn gasförmige Stoffe bei einer chemischen Reaktion beteiligt sind und sich ihre Stoffmenge während der chemischen Reaktion ändert, muß zwischen der molaren Reaktionswärme bei konstantem Druck $Q_{m,p}$ und der molaren Reaktionswärme bei konstantem Volumen $Q_{m,V}$ unterschieden werden.
Der Zusammenhang zwischen beiden Größen wird durch den ersten Hauptsatz der Thermodynamik gegeben.

3 Änderung der inneren Energie bei chemischen Reaktionen

Nach dem Satz von der Erhaltung der Energie kann Energie nicht verlorengehen und nicht entstehen. Läuft eine chemische Reaktion in einem geschlossenen System ab, so muß die Summe des Energieaustausches mit der Umgebung, die Summe von Reaktionswärme und Volumenarbeit, gleich der Veränderung der Energie im chemischen System sein. Wenn sich die Energie der Umgebung erhöht, muß die Energie des chemischen Systems gleichzeitig abnehmen (/ LB Ph 11, S. 72). ②
Der Energieinhalt des chemischen Systems, die **innere Energie U,** läßt sich nicht ermitteln. Bestimmbar ist aber die Änderung der inneren Energie.

$$\Delta U = U_e - U_a$$

U_e innere Energie der Reaktionsprodukte (Ende)
U_a innere Energie der Ausgangsstoffe (Anfang)

Werden nur Reaktionswärme und Volumenarbeit ausgetauscht, so lautet der erste Hauptsatz der Thermodynamik

$$\Delta U = Q + W.$$

Da die Änderung der inneren Energie vom Stoffumsatz abhängt, ist die Stoffmenge der Formelumsätze mit zu berücksichtigen. Dazu wird die Gleichung für den ersten Hauptsatz durch die Stoffmenge n dividiert.

① Weshalb wird bei chemischen Reaktionen in geschlossenen Gefäßen keine Volumenarbeit ausgetauscht?

② Nennen Sie Beispiele für das Wirken des Satzes von der Erhaltung der Energie!

$$\frac{\Delta U}{n} = \frac{Q}{n} + \frac{W}{n} \quad \text{oder}$$

$$\Delta U_m = Q_m + W_m$$

Bei ΔU_m wird im weiteren auf den Index m verzichtet. Um die Beziehung zur chemischen Reaktion deutlich zu machen, verwendet man den Index R.

Für die **Änderung der molaren Inneren Energie $\Delta_R U$** ergibt sich

$$\Delta_R U = Q_m + W_m,$$

und unter Berücksichtigung der Gleichung für die molare Volumenarbeit

$$W_m = -p \cdot \Delta_R V_m$$

folgt dann

$$\Delta_R U = Q_m - p \cdot \Delta_R V_m .$$

▶ **Die Änderung der molaren Inneren Energie ist die Summe aus der molaren Reaktionswärme und der molaren Volumenarbeit.**

■ Die Reaktion von Kalziumkarbid mit Wasser verläuft exotherm, es wird bei konstantem Druck eine Volumenarbeit verrichtet.
Bezogen auf die chemische Gleichung

$$CaC_2\,(s) + 2\,H_2O\,(l) \longrightarrow Ca(OH)_2\,(s) + C_2H_2\,(g)$$

beträgt die molare Reaktionswärme $Q_m = -125{,}6\ kJ \cdot mol^{-1}$ und die molare Volumenarbeit bei einer Temperatur von 0 °C und einem Druck von 101 325 Pa $W_m = -2{,}27\ kJ \cdot mol^{-1}$ (/ S. 13).

$$\Delta_R U = Q_m + W_m$$
$$\Delta_R U = -125{,}6\ kJ \cdot mol^{-1} - 2{,}3\ kJ \cdot mol^{-1}$$
$$\Delta_R U = -127{,}9\ kJ \cdot mol^{-1}$$

Während der chemischen Reaktion nimmt die molare innere Energie des chemischen Systems um 127,9 kJ je Mol Formelumsätze ab. Die Energie der Umgebung erhöht sich dabei.

Da die molare Reaktionswärme sowohl positiv (endotherm) als auch negativ (exotherm) und die molare Volumenarbeit auch positiv (Volumenverkleinerung) und negativ (Volumenvergrößerung) sein kann, ergeben sich vier Möglichkeiten (Abb. 4).
Bei der chemischen Reaktion von Kalziumkarbid mit Wasser sind molare Reaktionswärme und molare Volumenarbeit negativ. Ihre Beträge addieren sich zur Änderung der molaren inneren Energie.
Die chemische Reaktion von Stickstoff und Wasserstoff zu Ammoniak ist eine exotherme Reaktion mit Volumenverkleinerung. Bei konstantem Druck und 0 °C gilt für diese chemische Reaktion

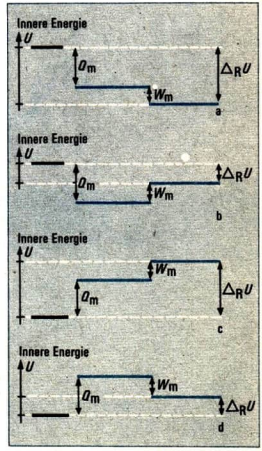


Abb. 4 Vier Möglichkeiten für molare Reaktionswärme und molare Volumenarbeit bei chemischen Reaktionen

$N_2 + 3\,H_2 \longrightarrow 2\,NH_3$

$Q_m = -92{,}4\ kJ \cdot mol^{-1}$ und $W_m = +2 \cdot 2{,}27\ kJ \cdot mol^{-1}$,

da aus 4 mol gasförmigen Ausgangsstoffen 2 mol Reaktionsprodukte entstehen. Für die Änderung der molaren inneren Energie ergibt sich (Abb. 5):

$\Delta_R U = Q_m + W_m$

$\Delta_R U = -92{,}4\ kJ \cdot mol^{-1} + 4{,}5\ kJ \cdot mol^{-1}$

$\Delta_R U = -87{,}9\ kJ \cdot mol^{-1}$. ①②③④⑤

4 Molare Reaktionsenergie und molare Reaktionsenthalpie

Der Energieumsatz bei chemischen Reaktionen ist auch von Änderungen des Volumens beziehungsweise des Druckes abhängig. Deshalb muß bei der Angabe des Energieumsatzes bei chemischen Reaktionen zwischen **isochoren** und **isobaren Vorgängen** unterschieden werden. ⑥⑦⑧

Molare Reaktionsenergie

Bleibt während der chemischen Reaktion das Volumen des Systems konstant, so handelt es sich um einen **isochoren Vorgang** (↗ LB Ph 11, S. 98). Bei isochoren Vorgängen wird keine Volumenarbeit verrichtet. Es gilt

$W_m = -\,p \cdot \Delta_R V_m$ und $\Delta_R V_m = 0$.

Der erste Hauptsatz der Thermodynamik für diese Systeme lautet dann

$\Delta_R U = Q_{m,V}$.

Die Änderung der molaren inneren Energie bei der chemischen Reaktion ist damit gleich der molaren Reaktionswärme bei konstantem Volumen. Sie wird als **molare Reaktionsenergie** bezeichnet.

▶ **Die molare Reaktionsenergie $\Delta_R U$ ist die molare Reaktionswärme bei konstantem Volumen. Sie wird als Quotient aus der Reaktionswärme bei konstantem Volumen und der Stoffmenge der Formelumsätze angegeben.**

■ Die Synthese von Jodwasserstoff aus Wasserstoff und Joddampf verläuft ohne Volumenänderung.

$\frac{1}{2}\,H_2\,(g) + \frac{1}{2}\,I_2\,(g) \longrightarrow HI\,(g) \quad \Delta_R U = -5{,}4\ kJ \cdot mol^{-1}$

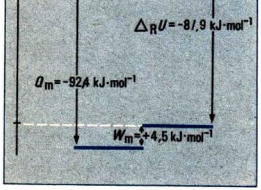


Abb. 5 Molare Reaktionswärme und molare Volumenarbeit bei der Ammoniaksynthese

Molare Reaktionsenthalpie

Bleibt während der chemischen Reaktion der Druck konstant, ist also eine Ausdehnung oder Kompression des Systems möglich, so handelt es sich um einen **isobaren Vorgang** (/ LB Ph 11, S. 79f.). Da die molare Volumenarbeit $p \cdot \Delta_R V_m \neq 0$ ist, lautet der erste Hauptsatz der Thermodynamik

$$\Delta_R U = Q_{m,p} - p \cdot \Delta_R V_m .$$

Für die molare Reaktionswärme bei konstantem Druck ergibt sich dann

$$Q_{m,p} = \Delta_R U + p \cdot \Delta_R V_m .$$

Um für die wichtige Größe $Q_{m,p}$ ein einfaches thermodynamisches Symbol zu erhalten und die Analogie zur molaren Reaktionswärme bei konstantem Volumen zu erreichen, definiert man als neue Größe die molare Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$. Bei dem Symbol $\Delta_R H$ wird wie bei $\Delta_R U$ (/ S. 15) auf den Index m verzichtet, der bei den Symbolen anderer molarer Größen (Q_m, V_m, W_m) verwendet wird.

$$\Delta_R H = Q_{m,p}$$

▶ **Die molare Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$ ist die molare Reaktionswärme bei konstantem Druck. Sie wird als Quotient aus der Reaktionswärme bei konstantem Druck und der Stoffmenge der Formelumsätze angegeben.**

Die molare Reaktionsenthalpie ergibt sich aus der Differenz der molaren Enthalpien der Reaktionsprodukte und der molaren Enthalpien der Ausgangsstoffe einer chemischen Reaktion.

$$\Delta_R H = H_{m,e} - H_{m,a}$$

$H_{m,e}$ molare Enthalpien der Reaktionsprodukte (Ende)
$H_{m,a}$ molare Enthalpien der Ausgangsstoffe (Anfang)

Die molare Reaktionsenthalpie läßt sich aus der Differenz von molarer Reaktionsenergie und molarer Volumenarbeit berechnen.

$$\Delta_R H = \Delta_R U - W_m \qquad \Delta_R H = \Delta_R U + p \cdot \Delta_R V_m$$

Molare Reaktionsenthalpie und molare Reaktionsenergie unterscheiden sich also um die molare Volumenarbeit. Ist die molare Volumenarbeit einer chemischen Reaktion bekannt, kann eine Umrechnung von $\Delta_R H$ auf $\Delta_R U$ und umgekehrt erfolgen. Da die molare Volumenarbeit

$W_m = 0$, $W_m > 0$ und $W_m < 0$

sein kann, gibt es auch folgende Beziehungen zwischen molarer Reaktionsenthalpie und molarer Reaktionsenergie:

$$\Delta_R H = \Delta_R U;\ \Delta_R H < \Delta_R U;\ \Delta_R H > \Delta_R U .$$

Dabei ist zu beachten, daß die Größen $\Delta_R H$ und $\Delta_R U$ sowohl positiv als auch negativ sein können.

① Berechnen Sie die Größen $\Delta_R U$, Q_m und W_m bezogen auf die chemische Gleichung

$$\frac{1}{2} N_2 + \frac{3}{2} H_2 \longrightarrow NH_3 !$$

② Bei der Oxydation von Kohlenmonoxid durch Sauerstoff zu Kohlendioxid nach der chemischen Gleichung

$$CO + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow CO_2$$

ist die molare Reaktionswärme bei konstantem Druck $Q_{m,p} = -283{,}0\ kJ \cdot mol^{-1}$. Berechnen Sie die Änderung der molaren inneren Energie bei Durchführung der chemischen Reaktion bei 0 °C!

③ Wie verhalten sich molare Reaktionswärme und Änderung der molaren inneren Energie zueinander bei der chemischen Reaktion

$H_2\,(g) + S\,(s) \longrightarrow H_2S\,(g)$?

④ Die Zersetzung von Kalziumkarbonat verläuft endotherm, es wird vom System Volumenarbeit verrichtet.

$CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2$
$Q_m = +177{,}4\ kJ \cdot mol^{-1}$
$W_m = -2{,}3\ kJ \cdot mol^{-1}$

Begründen Sie, weshalb die molare innere Energie des Systems zunimmt!

⑤ Wie lautet die Formulierung des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik für chemische Reaktionen, wenn keine Volumenarbeit verrichtet wird?

⑥ Skizzieren Sie eine Apparatur zur Hydrierung von Äthen bei isochorer Durchführung des Experiments!

⑦ Begründen Sie, weshalb chemische Reaktionen in wäßriger Lösung ohne Gasentwicklung als isochore Vorgänge betrachtet werden können!

⑧ Nennen Sie Beispiele für chemische Reaktionen mit isobarem Verlauf!

■ Bei der Synthese von Jodwasserstoff aus Wasserstoff und Joddampf ändert sich die Summe der Stöchiometriezahlen nicht, die chemische Reaktion verläuft ohne Volumenänderung.

$$\frac{1}{2}\,H_2\,(g) + \frac{1}{2}\,I_2\,(g) \longrightarrow HI\,(g)$$

$W_m = 0$
$\Delta_R H = \Delta_R U$
$\Delta_R H = -5{,}4\ kJ \cdot mol^{-1}$

Die molare Reaktionsenthalpie ist gleich der molaren Reaktionsenergie.

■ Bei der Synthese von Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff bei 0 °C ist die molare Volumenarbeit, bezogen auf die chemische Gleichung

$$N_2 + 3\,H_2 \longrightarrow 2\,NH_3$$

$W_m = +4{,}5\ kJ \cdot mol^{-1}$. Die molare Reaktionsenergie beträgt $\Delta_R U = -87{,}9\ kJ \cdot mol^{-1}$. Für die molare Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$ ergibt sich

$\Delta_R H = \Delta_R U - W_m$
$\Delta_R H = -87{,}9\ kJ \cdot mol^{-1} - 4{,}5\ kJ \cdot mol^{-1}$
$\Delta_R H = -92{,}4\ kJ \cdot mol^{-1}$. ①②

Für Reaktionen in Lösung sind wegen der geringen Volumenarbeit die molare Reaktionsenthalpie und die molare Reaktionsenergie nahezu gleich. Das gilt auch für Reaktionen, an denen nur feste Stoffe teilnehmen.
Die molare Reaktionsenthalpie ist direkt zugänglich, wenn die chemische Reaktion bei konstantem Druck durchgeführt wird.

■ Bei der Verbrennung von 1,2 g Magnesium werden 29676 J frei. Die molare Reaktionsenthalpie soll auf folgende chemische Gleichung bezogen werden:

$$Mg + \frac{1}{2}\,O_2 \longrightarrow MgO.$$

Gegeben:
$Q_p = -29\,676\ J$
$M_{Mg} = 24{,}31\ g \cdot mol^{-1}$
$m_{Mg} = 1{,}2\ g$

Gesucht:
$\Delta_R H$

Lösung:

$\Delta_R H = Q_{m,p}$

$$\Delta_R H = \frac{Q_p}{n}$$

Unter Berücksichtigung der Beziehung $n = \frac{m}{M}$ ergibt sich

$$\Delta_R H = \frac{Q_p \cdot M}{m}$$

---

① Die Zersetzung von Kalziumkarbonat verläuft endotherm, es wird Volumenarbeit verrichtet.
$CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2$
$\Delta_R U = +175{,}1\ kJ \cdot mol^{-1}$
$W_m = -2{,}3\ kJ \cdot mol^{-1}$
Berechnen Sie die molare Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$!

② Bei welchen exothermen Reaktionen ist die molare Reaktionsenthalpie größer als die molare Reaktionsenergie?

$$\Delta_R H = \frac{-29\,676\ \text{J} \cdot 24{,}31\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}{1{,}2\ \text{g}}$$

$$\Delta_R H = -601{,}2\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\,.$$

Die molare Reaktionsenthalpie für die Verbrennung des Magnesiums beträgt $\Delta_R H = -601{,}2\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Diskussion molarer Reaktionsenthalpien

Schlüsse über die energetische Seite von chemischen Reaktionen können meist nur durch Vergleich der molaren Reaktionswärmen der chemischen Reaktionen gezogen werden. Voraussetzung dafür sind gleiche Bedingungen für alle chemischen Reaktionen. Solche festgelegten Bedingungen sind die Temperatur von 298 K (25 °C) und der Druck von 101 325 Pa (1 atm). Betrachtet werden vornehmlich isobare Reaktionen, das heißt, es werden molare Reaktionsenthalpien verglichen. Im Bedarfsfall kann immer die molare Reaktionsenergie $\Delta_R U$ berechnet werden. Tabellen über Reaktionswärmen enthalten also meist molare Reaktionsenthalpien bei 298 K und 101 325 Pa. Durch Vergleich solcher Größen können wichtige Informationen über den energetischen Aufwand bei chemisch-technischen Prozessen, aber auch Aufschlüsse über Bindungsverhältnisse gewonnen werden.

■ Brennwert von Gasen

Kohlenmonoxid und Methan sind Bestandteile vieler Heizgase. *Welches Gas ist der wertvollere Energieträger?* Die chemischen Gleichungen für die Verbrennung lauten

$$\text{CO} + \frac{1}{2}\,\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 \qquad \Delta_R H = -283{,}0\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{CH}_4 + 2\,\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\,\text{H}_2\text{O (l)}\ \Delta_R H = -890{,}7\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\,.$$

Die molare Reaktionsenthalpie bei der Verbrennung von Methan ist etwa dreimal so groß wie bei der Verbrennung von Kohlenmonoxid. Wird die freiwerdende Wärme auf die Masse bezogen, ergibt sich sogar ein Verhältnis von 5:1. Mit Methan ist eine höhere Temperatur zu erreichen als mit Kohlenmonoxid. Beachtet werden müssen aber auch die höheren Kosten für Methan.

■ Bildung von Verbindungen

Eine einfache chemische Reaktion ist die Bildung einer Verbindung aus den Elementen. Für diese Reaktionen bezeichnet man die molare Reaktionsenthalpie als **molare Bildungsenthalpie $\Delta_B H$.** Sie bezieht sich immer auf die chemische Gleichung, bei der der gebildete Stoff die Stöchiometriezahl 1 hat.

▶ **Die molare Bildungsenthalpie $\Delta_B H$ eines Stoffes ist die molare Reaktionsenthalpie, die bei der Bildung eines Mols des Stoffes aus den Elementen auftritt.** ③ ④

③ Die molare Reaktionsenthalpie einer chemischen Reaktion ist nur dann eindeutig, wenn die zugehörige chemische Gleichung mit angegeben wird. Weshalb gilt diese Einschränkung nicht für die molare Bildungsenthalpie?

④ Die molare Reaktionsenthalpie für die Oxydation von Aluminium, bezogen auf die chemische Gleichung $4\,\text{Al} + 3\,\text{O}_2 \longrightarrow 2\,\text{Al}_2\text{O}_3$, beträgt $\Delta_R H = -3350\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Berechnen Sie die molare Bildungsenthalpie für Aluminiumoxid!

■ Die molare Bildungsenthalpie für Kohlendioxid beträgt $\Delta_B H = -393{,}5\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Bei der Bildung von 1 mol Kohlendioxid aus Kohlenstoff in Form von Graphit und Sauerstoff bei einer Temperatur von $T = 298\ \text{K}$ und einem Druck von $p = 101\,325\ \text{Pa}$ entsprechend der chemischen Gleichung

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2$$

beträgt die molare Bildungsenthalpie $\Delta_B H = -393{,}5\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Kohlendioxid ist also energieärmer als die Ausgangsstoffe Kohlenstoff und Sauerstoff.

■ Die molare Bildungsenthalpie für Jodwasserstoff beträgt $\Delta_B H = +25{,}9\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Bei der Bildung von 1 mol Jodwasserstoff aus Wasserstoff und festem Jod werden bei einer Temperatur von $T = 298\ \text{K}$ und einem Druck von $p = 101\,325\ \text{Pa}$ entsprechend der chemischen Gleichung

$$\frac{1}{2} H_2\,(g) + \frac{1}{2} I_2\,(s) \longrightarrow HI\,(g)$$

25,9 kJ verbraucht. Jodwasserstoff ist also energiereicher als die Ausgangsstoffe Wasserstoff und Jod.

Die molare Bildungsenthalpie für elementare Stoffe in ihrer stabilsten Form ist mit 0 festgesetzt worden. In Tabellen wird die molare Bildungsenthalpie für die Temperatur $T = 298\ \text{K}$ und den Druck $p = 101\,325\ \text{Pa}$ angegeben (/ Tab. 3, S. 25). Die molaren Bildungsenthalpien haben eine große Bedeutung für die Berechnung von anderen molaren Reaktionsenthalpien (/ S. 26).

■ Abschätzen der Bindungsstärke in Molekülen

Bei einigen chemischen Reaktionen läßt sich aus der molaren Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$ die Stärke einer Bindung abschätzen. So ist die molare Reaktionsenthalpie für die Spaltung von Chlormolekülen, Brommolekülen und Jodmolekülen unterschiedlich.

$Cl_2 \longrightarrow 2\,Cl$	$\Delta_R H = +242\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$Br_2 \longrightarrow 2\,Br$	$\Delta_R H = +193\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$I_2 \longrightarrow 2\,I$	$\Delta_R H = +150\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Bei den Halogenmolekülen nimmt die Stärke der Bindung in der Reihenfolge $Cl_2 > Br_2 > I_2$ ab. Das entspricht der Stellung dieser Elemente im Periodensystem. ①②

① Vergleichen Sie die molaren Bildungsenthalpien der Halogenwasserstoffe miteinander! Welcher Zusammenhang besteht zwischen der molaren Bildungsenthalpie und den chemischen Eigenschaften der Halogenwasserstoffe? Begründen Sie Ihre Vermutungen mit der Stellung der Halogene im Periodensystem der Elemente!

② Die molaren Bildungsenthalpien von einigen Metalloxiden betragen
$\Delta_B H_{CaO} = -635{,}1\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,
$\Delta_B H_{MgO} = -601{,}2\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,
$\Delta_B H_{ZnO} = -349{,}0\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
Welche Schlußfolgerungen kann man daraus ziehen?

③ Unter welchen Voraussetzungen kann bei der Berechnung der molaren Reaktionsenthalpie von der Gleichung $\Delta_R H = -Q_{m,p}$ ausgegangen werden?

Bestimmung der molaren Reaktionsenthalpie

Die molare Reaktionsenthalpie vieler chemischer Reaktionen läßt sich experimentell bestimmen. Für andere chemische Reaktionen ist eine Berechnung der molaren Reaktionsenthalpie möglich, wenn eine Kombination mit Werten bekannter molarer Reaktionsenthalpie durchführbar ist. Die Ermittlung der molaren Reaktionsenthalpie von chemischen Reaktionen erfolgt in Kalorimetern.

5 Kalorimetrische Bestimmung

Bei allen kalorimetrischen Bestimmungen findet ein Wärmeübergang von einem System auf ein anderes System statt (Abb. 6). Exotherme chemische Reaktionen sind für kalorimetrische Bestimmungen am besten geeignet. Bei exothermen chemischen Reaktionen erfolgt ein Wärmeübergang von den reagierenden Stoffen auf das Kalorimeterwasser und die Apparatur (Abb. 7). Der Wärmeübergang ist direkt nicht meßbar, die Änderung der Temperatur des Kalorimeterwassers kann aber bestimmt werden. Für kalorimetrische Bestimmungen müssen einige Voraussetzungen erfüllt sein:

1. Die chemische Reaktion muß mit großer Reaktionsgeschwindigkeit verlaufen.
2. Die chemische Reaktion muß vollständig ablaufen.
3. Die chemische Reaktion muß mit einem gut meßbaren Wärmeumsatz verbunden sein.

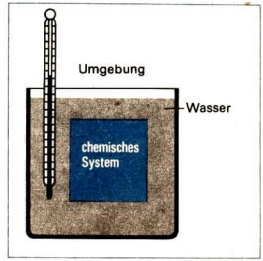


Abb. 6 Arbeitsweise eines Kalorimeters: Bei chemischen Reaktionen wird die Reaktionswärme auf das Kalorimeterwasser übertragen.

Die abgegebene Wärme Q der exothermen chemischen Reaktion ergibt sich dann aus dem Produkt der Masse des Kalorimeterwassers m_{H_2O}, der spezifischen Wärmekapazität des Wassers c_{pH_2O} und der Temperaturänderung ΔT durch Anwendung der kalorimetrischen Grundgleichung (/ LB Ph 11, S. 79).

$$Q = m_{H_2O} \cdot c_{pH_2O} \cdot \Delta T$$

Diese Wärme ist auf die eingewogene Masse der Ausgangsstoffe im Kalorimeter bezogen. Zur Berechnung der molaren Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$ muß die Stoffmenge n berücksichtigt werden.

$$\Delta_R H = Q_{m,p} = \frac{Q_p}{n} \quad (3)$$

Unter Berücksichtigung, daß bei einer exothermen Reaktion die Umgebung erwärmt wird, ergibt sich durch Einsetzen in die kalorimetrische Grundgleichung:

$$\Delta_R H = -\frac{m_{H_2O} \cdot c_{pH_2O} \cdot \Delta T}{n}.$$

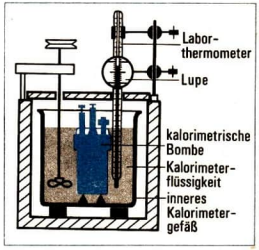


Abb. 7 Kalorimeter zur Ermittlung der Wärme bei chemischen Reaktionen

▼ **4** Durch einen glühenden Eisendraht wird im Reaktionsgefäß eines Kalorimeters (Abb. 8) ein Gemisch von 4,45 g Eisenpulver und 2,55 g Schwefelpulver zur Reaktion gebracht. Der Temperaturanstieg des Kalorimeterwassers ist zu bestimmen.

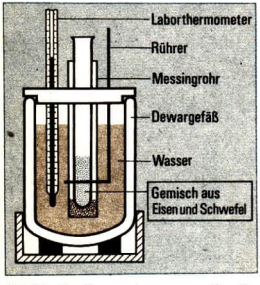


Abb. 8 Geräteanordnung zur Ermittlung der Wärme bei der chemischen Reaktion von Eisen und Schwefel

① Berechnen Sie die molare Reaktionsenthalpie $\Delta_B H$ für die Bildung von Kohlendioxid durch Verbrennung von Kohlenstoff im Kalorimeter!
$m_{H_2O} = 900\ g$
$\Delta T = 1{,}7\ K$
$m_C = 0{,}20\ g$

② Durch welche Fehlerquellen wird die Genauigkeit der kalorimetrischen Bestimmung beeinträchtigt?

Bei der Berechnung der molaren Bildungsenthalpie $\Delta_B H$ bezieht sich die Stoffmenge n auf das Reaktionsprodukt. Sie wird berechnet aus der Masse des Reaktionsproduktes m_{Rp}, die sich aus der Einwaage der Ausgangsstoffe bilden kann, und der molaren Masse des Reaktionsproduktes M_{Rp}.

$$n = \frac{m_{Rp}}{M_{Rp}}$$

Daraus ergibt sich folgende Größengleichung:

$$\Delta_B H = -\frac{m_{H_2O} \cdot c_{pH_2O} \cdot \Delta T \cdot M_{Rp}}{m_{Rp}}.$$

■ **Bestimmung der molaren Bildungsenthalpie $\Delta_B H$ von Eisensulfid FeS**

Die chemische Reaktion von Eisen und Schwefel zu Eisensulfid verläuft exotherm. Bei der chemischen Reaktion tritt eine meßbare Erwärmung des Kalorimeterwassers ein (Experiment 4).

Gegeben: *Gesucht:*

$m_{H_2O} = 900\ g$ $\Delta_B H$
$c_{pH_2O} = 4{,}19\ J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$
$\Delta T = 2{,}0\ K$
$M_{FeS} = 88\ g \cdot mol^{-1}$
$m_{Fe} = 4{,}45\ g$
$m_S = 2{,}55\ g$

Lösung:

$$Fe + S \longrightarrow FeS$$

$$\Delta_B H = -\frac{m_{H_2O} \cdot c_{pH_2O} \cdot \Delta T \cdot M_{Rp}}{m_{Rp}}$$

Die Masse m_{Rp} ergibt sich bei einem Verhältnis, das der Stöchiometrie der chemischen Reaktion entspricht, aus der Gleichung

$m_{Rp} = m_{Fe} + m_S$.

$$\Delta_B H = -\frac{m_{H_2O} \cdot c_{pH_2O} \cdot \Delta T \cdot M_{FeS}}{m_{Fe} + m_S}$$

m_{H_2O} Masse des Kalorimeterwassers
c_{pH_2O} spezifische Wärmekapazität des Wassers bei konstantem Druck
ΔT Temperaturänderung des Kalorimeterwassers
M_{FeS} molare Masse des Reaktionsproduktes Eisensulfid
m_{Fe} eingewogene Masse Eisen
m_S eingewogene Masse Schwefel

$$\Delta_B H = -\frac{900\ g \cdot 4{,}19\ J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1} \cdot 2{,}0\ K \cdot 88\ g \cdot mol^{-1}}{4{,}45\ g + 2{,}55\ g}$$

$$\Delta_B H = -94{,}8\ kJ \cdot mol^{-1}$$

Die molare Bildungsenthalpie beträgt $\Delta_B H = -94{,}8\ kJ \cdot mol^{-1}$ (theoretischer Wert: $\Delta_B H = -95{,}5\ kJ \cdot mol^{-1}$).
①②

■ **Bestimmung der molaren Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$ für die Neutralisation von Natriumhydroxidlösung mit Chlorwasserstoffsäure**

Die Neutralisation verläuft exotherm (Experiment 5). Von den Ausgangsstoffen wird das Volumen gemessen. Bei diesem Experiment wird die Temperaturänderung des Lösungsmittels Wasser gemessen. Es folgt also

$$m_{H_2O} = \varrho \cdot V .$$

Dann gilt folgende Größengleichung:

$$\Delta_R H = - \frac{\varrho \cdot V \cdot c_{pH_2O} \cdot \Delta T}{n} .$$

ϱ Dichte
V Volumen des Stoffgemisches nach der Neutralisation
c_{pH_2O} spezifische Wärmekapazität des Wassers bei konstantem Druck
ΔT Temperaturänderung des Stoffgemisches während der Neutralisation
n Stoffmenge des Wassers, das durch die Neutralisation gebildet wurde

Gegeben: *Gesucht:*

$\varrho = 1\ g \cdot ml^{-1}$ $\Delta T = 6{,}7\ K$ $\Delta_R H$
$V = 100\ ml$ $n = 0{,}05\ mol$
$c_{pH_2O} = 4{,}19\ J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$

Lösung:

$$\Delta_R H = - \frac{\varrho \cdot V \cdot c_{pH_2O} \cdot \Delta T}{n}$$

$$\Delta_R H = - \frac{1\ g \cdot ml^{-1} \cdot 100\ ml \cdot 4{,}19\ J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1} \cdot 6{,}7\ K}{0{,}05\ mol}$$

$$\Delta_R H = -56{,}1\ kJ \cdot mol^{-1}$$

Die molare Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$ bezogen auf die chemische Gleichung $H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$ beträgt $\Delta_R H = -56{,}1\ kJ \cdot mol^{-1}$ (theoretischer Wert: $\Delta_R H = -57{,}4\ kJ \cdot mol^{-1}$).

▼ **5 Vorsicht!** In einen Becher sind 50 ml Natriumhydroxidlösung zu geben, die in 1 l Lösung 1 mol Natriumhydroxid enthält. Ein zweiter Becher wird mit 50 ml einer Chlorwasserstoffsäure gefüllt, die ebenfalls in 1 l Lösung 1 mol Chlorwasserstoff enthält. Beide Lösungen müssen die gleiche konstante Temperatur haben.
Nun wird die Chlorwasserstoffsäure unter Rühren vorsichtig in die Natriumhydroxidlösung gegossen. Anfangs- und Endtemperatur der Lösung sind zu ermitteln (/ Ch-SE, S. 18).

6 Satz von Hess

Die experimentelle Bestimmung der molaren Reaktionsenthalpie für eine chemische Reaktion ist nicht immer möglich. So ist es beispielsweise nicht möglich, die bei der Verbrennung von Kohlenstoff zu Kohlenmonoxid freiwerdende Wärme zu messen, weil bei dieser chemischen Reaktion gleichzeitig Kohlendioxid entsteht.

$$C + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow CO$$

Die molare Reaktionsenthalpie kann aber für die Verbrennung des Kohlenstoffs unter Bildung von Kohlendioxid sowie für die Verbrennung von Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid experimentell bestimmt werden.

▼ 6 In einem Becher werden 0,1 mol wasserfreies Kalziumchlorid unter Umrühren gelöst. Die auftretende Temperaturänderung ist zu messen.

▼ 7 In einem Becher sind 0,1 mol Kalziumchlorid-6-Wasser zu lösen. Die Temperaturänderung wird ermittelt.

① Die molaren Reaktionsenthalpien für die vollständige Verbrennung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Methan sind bekannt.

$C + O_2 \longrightarrow CO_2$;
$\Delta_R H = -393{,}5\ kJ \cdot mol^{-1}$

$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow H_2O$;

$\Delta_R H = -286\ kJ \cdot mol^{-1}$,

$CH_4 + 2\ O_2 \longrightarrow CO_2 + 2\ H_2O$;
$\Delta_R H = -890{,}7\ kJ \cdot mol^{-1}$.

Berechnen Sie unter Anwendung des Satzes von *Hess* die molare Reaktionsenthalpie für die Synthese des Methans aus Kohlenstoff und Wasserstoff nach der Gleichung

$C + 2\ H_2 \longrightarrow CH_4$!

② Berechnen Sie die molare Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$ für die chemische Reaktion

$SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4$!

Gegeben sind:

$H_2 + S + 2\ O_2 \longrightarrow H_2SO_4$;
$\Delta_R H = -811{,}3\ kJ \cdot mol^{-1}$,

$S + \frac{3}{2} O_2 \longrightarrow SO_3(s)$;

$\Delta_R H = -446{,}0\ kJ \cdot mol^{-1}$,

$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow H_2O$;

$\Delta_R H = -286\ kJ \cdot mol^{-1}$.

$C + O_2 \longrightarrow CO_2 \qquad \Delta_R H = -393{,}5\ kJ \cdot mol^{-1}$

$CO + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow CO_2 \qquad \Delta_R H = -283{,}0\ kJ \cdot mol^{-1}$

Die Oxydation des Kohlenstoffs zu Kohlendioxid kann man sich in zwei Teilschritten vorstellen.

$C + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow CO \qquad \Delta_R H_1$

$CO + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow CO_2 \qquad \Delta_R H_2 = -283{,}0\ kJ \cdot mol^{-1}$

$C + O_2 \longrightarrow CO_2 \qquad \Delta_R H_3 = -393{,}5\ kJ \cdot mol^{-1}$

Wenn eine solche Addition der chemischen Gleichungen möglich ist, dann muß sich nach dem Satz von der Erhaltung der Energie die molare Reaktionsenthalpie $\Delta_R H_3$ für die Oxydation des Kohlenstoffs unter Bildung von Kohlendioxid ebenfalls aus der Summe der molaren Reaktionsenthalpie für die beiden Teilreaktionen ergeben.

$\Delta_R H_3 = \Delta_R H_1 + \Delta_R H_2$

Die molare Reaktionsenthalpie $\Delta_R H_1$ für die Bildung von Kohlenmonoxid läßt sich dann ermitteln.

$\Delta_R H_1 = \Delta_R H_3 - \Delta_R H_2$
$\Delta_R H_1 = -393{,}5\ kJ \cdot mol^{-1} + 283{,}0\ kJ \cdot mol^{-1}$
$\Delta_R H_1 = -110{,}5\ kJ \cdot mol^{-1}$

Dieser Zusammenhang gilt allgemein (Experimente 6 und 7). Er wurde im Jahre 1840 von dem russischen Chemiker *Hermann Heinrich Hess* erkannt. Der **Satz von Hess** hat große Bedeutung bei der Ermittlung von molaren Reaktionsenthalpien für solche chemischen Reaktionen, die nicht direkt kalorimetrisch zugänglich sind. Er ist eine Anwendung des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik. ① ②

▶ **Die molare Reaktionsenthalpie hängt nur vom Anfangszustand und vom Endzustand des Systems ab. Sie ist unabhängig vom Reaktionsweg.**

Für die Bildung eines Stoffes und den anschließenden Zerfall ergibt sich aus dem Satz von *Hess* ein einfacher Zusammenhang.

■ Die Synthese von Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff verläuft exotherm, der Zerfall des Ammoniaks ist eine endotherme chemische Reaktion.

$N_2 + 3\ H_2 \longrightarrow 2\ NH_3 \qquad \Delta_R H = -92{,}4\ kJ \cdot mol^{-1}$
$2\ NH_3 \longrightarrow N_2 + 3\ H_2 \qquad \Delta_R H = +92{,}4\ kJ \cdot mol^{-1}$

▶ **Die molare Reaktionsenthalpie beim Zerfall eines Stoffes ist entgegengesetzt gleich der molaren Reaktionsenthalpie bei der Bildung dieses Stoffes.**

7 Berechnung molarer Reaktionsenthalpien aus Tabellenwerten

Ein Vergleich molarer Reaktionsenthalpien verschiedener Reaktionen wird wesentlich erleichtert, wenn in Tabellen molare Bildungsenthalpien $\Delta_B H$ zusammengestellt sind.

Tabelle 3 Molare Bildungsenthalpien von ausgewählten Stoffen bei $T = 298$ K und $p = 101\,325$ Pa

Stoff	Formel	Molare Bildungsenthalpie $\Delta_B H$ in kJ · mol^{-1}
Aluminiumchlorid	$AlCl_3$	— 705,5
Aluminiumoxid	Al_2O_3	—1 675
Ammoniak	NH_3	— 46,2
Ammoniumchlorid	NH_4Cl	— 314,6
Äthan	C_2H_6	— 84,7
Äthansäure	CH_3COOH	— 485
Äthin	C_2H_2	+ 227
Benzen	C_6H_6	+ 49,0
Blei(II)-oxid	PbO	— 217,8
Boroxid	B_2O_3	—1 264
Brom	Br_2	0
Bromwasserstoff	HBr	— 36,2
Chlor	Cl_2	0
Chlorwasserstoff	HCl	— 92,3
Eisen(II)-oxid	FeO	— 266,9
Eisen(III)-oxid	Fe_2O_3	— 822,2
Fluorwasserstoff	HF	— 268,5
Jod (s)	I_2	0
Jodwasserstoff	HI	+ 25,9
Kalziumoxid	CaO	— 635,1
Kalziumkarbonat	$CaCO_3$	—1 206
Kohlendioxid	CO_2	— 393,5
Kohlenmonoxid	CO	— 110,5
Kupfer(II)-oxid	CuO	— 165,3
Kupfer(II)-sulfid	CuS	— 48,5
Magnesiumoxid	MgO	— 601,2
Methan	CH_4	— 74,8
Methanol	CH_3OH	— 239
Natriumchlorid	$NaCl$	— 410,9
Nickel(II)-oxid	NiO	— 239,7
Phosphor(V)-oxid	P_2O_5	—1 548
Phosphorsäure	H_3PO_4	—1 281
Salpetersäure	HNO_3	— 173,0
Schwefeldioxid	SO_2	— 270,0
Schwefelsäure	H_2SO_4	— 811,3
Schwefeltrioxid (s)	SO_3	— 446,0
Schwefelwasserstoff	H_2S	— 20,7
Stickstoff	N_2	0
Stickstoffdioxid	NO_2	+ 33,3
Stickstoffmonoxid	NO	+ 90,4
Wasser	H_2O	— 286,0
Wasserstoff	H_2	0
Zinkoxid	ZnO	— 349,0

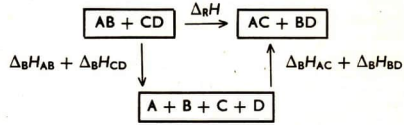
Soll zum Beispiel für die chemische Reaktion

$AB + CD \longrightarrow AC + BD$

die molare Reaktionsenthalpie berechnet werden, so kann man der Tabelle 3 (/ S. 25) die molaren Bildungsenthalpien der Stoffe AB, CD, AC und BD entnehmen. Sie beziehen sich auf die Reaktionen

$A + B \longrightarrow AB$
$C + D \longrightarrow CD$
$A + C \longrightarrow AC$
$B + D \longrightarrow BD$.

Nach dem Satz von *Hess* kann der Zusammenhang zwischen der molaren Reaktionsenthalpie und den molaren Bildungsenthalpien der Stoffe AB, CD, AC und BD hergeleitet werden. Aus dem Schema wird die Reaktionsführung nach zwei Wegen deutlich.



Nach dem Satz von *Hess* muß sich die molare Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$ für die chemische Reaktion ergeben, wenn die Summe der molaren Bildungsenthalpien für die Ausgangsstoffe von der Summe der molaren Bildungsenthalpien für die Reaktionsprodukte subtrahiert wird. Für die oben genannte chemische Reaktion gilt dann

$\Delta_R H = (\Delta_B H_{AC} + \Delta_B H_{BD}) - (\Delta_B H_{AB} + \Delta_B H_{CD})$.

Allgemein gilt für chemische Reaktionen:

▶ **Die molare Reaktionsenthalpie ergibt sich aus der Summe der molaren Bildungsenthalpien der Reaktionsprodukte vermindert um die Summe der molaren Bildungsenthalpien der Ausgangsstoffe.**

Sind die Stöchiometriezahlen nicht eins, so sind die molaren Bildungsenthalpien mit den jeweiligen Stöchiometriezahlen zu multiplizieren.

■ Die molare Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$ für die Bildung von Kalziumkarbonat aus Kalziumoxid und Kohlendioxid ist zu berechnen.

Lösung:

$CaO + CO_2 \longrightarrow CaCO_3$
$\Delta_R H = \Delta_B H_{CaCO_3} - (\Delta_B H_{CaO} + \Delta_B H_{CO_2})$
$\Delta_R H = -1\,206\ kJ \cdot mol^{-1} + 635{,}1\ kJ \cdot mol^{-1} + 393{,}5\ kJ \cdot mol^{-1}$
$\Delta_R H = -177{,}4\ kJ \cdot mol^{-1}$

Die molare Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$ für die Bildung von Kalziumkarbonat aus Kalziumoxid und Kohlendioxid entspre-

---

① Berechnen Sie die molare Reaktionsenthalpie für die Ammoniaksynthese, bezogen auf die chemische Gleichung
$N_2 + 3\,H_2 \rightleftarrows 2\,NH_3$!

② Methanol wird aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff hergestellt.
$CO + 2\,H_2 \rightleftarrows CH_3OH$
Berechnen Sie die molare Reaktionsenthalpie, bezogen auf die angegebene chemische Gleichung!

chend der angegebenen chemischen Gleichung beträgt $\Delta_R H = -177{,}4\ kJ \cdot mol^{-1}$. Die chemische Reaktion verläuft exotherm. ① ②

Die berechnete molare Reaktionsenthalpie ist natürlich auch auf eine Temperatur $T = 298\ K$ und einen Druck $p = 101\,325\ Pa$ bezogen. Sie kann auf die Reaktionsbedingungen in der chemischen Produktion umgerechnet werden.

Bedeutung von Reaktionsenthalpien

Die meisten chemischen Produkte entstehen bei höherer Temperatur unter der Wirkung von Katalysatoren. Für eine effektive Produktion ist deshalb die Wahl günstiger Reaktionsbedingungen entscheidend. Oftmals kann die Reaktionswärme der chemischen Reaktionen zur Sicherung der Reaktionstemperaturen ausgenutzt werden. Bei der Herstellung von chemischen Produkten nach endothermen chemischen Reaktionen ist eine Kopplung von endothermen und exothermen chemischen Reaktionen möglich. Für die Energiebilanz eines chemisch-technischen Verfahrens hat deshalb die molare Reaktionsenthalpie einer chemischen Reaktion besondere Bedeutung. Außerdem lassen sich auf der Grundlage der molaren Reaktionsenthalpie Hinweise über die Verlaufsrichtung einer chemischen Reaktion geben.

8 Energetische Aspekte chemisch-technischer Verfahren

In der Energiebilanz eines chemisch-technischen Verfahrens ist auch die Energie zur Sicherung der notwendigen Reaktionstemperatur enthalten (Tab. 4).
Für die Energiebilanz chemisch-technischer Verfahren ist auch der Anteil für das Aufheizen der Ausgangsstoffe und

Tabelle 4 Reaktionstemperatur und molare Reaktionsenthalpie chemisch-technischer Reaktionen

Chemisch-technische Reaktion	Katalysator	Reaktionstemperatur in °C	Molare Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$ in $kJ \cdot mol^{-1}$ bei 298 K, 101 325 Pa
$SO_2 + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow SO_3(g)$	V_2O_5	480	— 98,5
$CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2$	Fe_2O_3, Cr_2O_3	360	— 41
$N_2 + 3\,H_2 \longrightarrow 2\,NH_3$	Fe_3O_4	470	— 92,4
$C_2H_4 + H_2O \longrightarrow C_2H_5OH$	H_3PO_4	300	— 45,8
$C_4H_{12} \longrightarrow C_4H_4 + 3\,H_2$	Pt	500	+206,2
$C_6H_5CH_2CH_3 \longrightarrow C_6H_5CH{=}CH_2 + H_2$	Fe_2O_3	550	+228,1

die Wärmeverluste durch Strahlung – Wärmeleitung und Konvektion – bedeutend. Dabei muß beachtet werden, daß die molaren Reaktionsenthalpien bei der Reaktionstemperatur sich merklich von den Tabellenwerten unterscheiden.

■ Kalziumkarbid wird aus Branntkalk und Koks bei etwa 2000 °C hergestellt.

$$CaO + 3\,C \rightleftarrows CaC_2 + CO; \quad \Delta_R H = +470\ kJ \cdot mol^{-1}$$

Die Reaktionstemperatur wird durch elektrische Widerstandsheizung erreicht. Theoretisch, das heißt bezogen auf die erforderliche molare Reaktionsenthalpie, sind für die Herstellung von einer Tonne reinem Kalziumkarbid etwa 2000 kWh notwendig. Bei der technischen Durchführung werden aber je nach Ofentyp 3200 ··· 3700 kWh je Tonne benötigt. Dieser Mehrverbrauch an Energie von 60 ··· 85% hat folgende Ursachen:

1. Unreine Ausgangsstoffe, die zu Nebenreaktionen führen.
2. Die Ausbeute ist durch die Umkehrbarkeit der chemischen Reaktion begrenzt. Die theoretisch mögliche Ausbeute steigt mit der Temperatur.
3. Hohe Energieverluste durch die Reaktionstemperatur.

Die Energieverluste durch Nebenreaktionen werden auf 5 ··· 10% geschätzt. Die Energieverluste durch die hohe Reaktionstemperatur betragen 30 ··· 40%, wobei der größte Teil als Wärmeinhalt des heißen Reaktionsproduktes auftritt. ①
Wird der Prozeß in einem geschlossenen Ofen durchgeführt, kann das Kohlenmonoxid abgesaugt und genutzt werden. Dadurch können bis 10% der Energie wiedergewonnen werden.

■ Bei exothermen Reaktionen wie der Oxydation von Schwefeldioxid zu Schwefeltrioxid

$$2\,SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,SO_3\,(g) \qquad \Delta_R H = -197\ kJ \cdot mol^{-1}$$

besteht oft das Problem, die optimale Reaktionstemperatur zu halten. Beim Kontaktverfahren liegt das Temperaturoptimum am Vanadin(V)-oxid-Katalysator bei 480 °C. Eine Erhöhung der Temperatur ergibt eine schlechtere Ausbeute. Die überschüssige molare Reaktionsenthalpie muß daher abgeführt werden. Das geschieht in Wärmeaustauschern. Dabei wird das für die chemische Reaktion notwendige Schwefeldioxid vorgewärmt. Dadurch wird die Energiebilanz dieses und vieler ähnlicher Verfahren deutlich verbessert. ②

■ Besonders positive Auswirkungen hat die Kopplung von exothermen und endothermen chemischen Reaktionen bei chemisch-technischen Verfahren. Bei der Druckvergasung der Braunkohle wird ein Gasgemisch hergestellt, das Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Wasserstoff und Wasser enthält. Es wird als Heizgas und als Synthesegas für wichtige Produkte benötigt. Die beiden gekoppelten Hauptreaktionen sind:

① Weshalb ist die Herstellung von Kalziumkarbid ein so energieintensiver Prozeß? Entwickeln Sie die chemische Gleichung für die chemische Reaktion! Geben Sie die molare Reaktionsenthalpie an!

② Trotz einer Reaktionstemperatur von 470 °C brauchen die Kontaktöfen zur kontinuierlichen Herstellung von Ammoniak nicht beheizt werden. Begründen Sie diese vereinfachte Durchführung aus der molaren Reaktionsenthalpie der betreffenden chemischen Reaktion!

$C + O_2 \longrightarrow CO_2$; $\quad \Delta_R H = -393{,}5\ kJ \cdot mol^{-1}$
$C + H_2O \longrightarrow CO + H_2$; $\quad \Delta_R H = +131{,}1\ kJ \cdot mol^{-1}$.

Werden nun Sauerstoff und Wasserdampf gemeinsam eingeblasen, so verläuft der Prozeß ohne weitere Wärmezufuhr. Die exotherme Reaktion bringt die Energie für die endotherme Reaktion auf. ③

▶ **Die Energiebilanz chemisch-technischer Verfahren läßt sich bei exothermen Reaktionen durch Wärmeaustausch und bei endothermen Reaktionen durch Kopplung mit exothermen Reaktionen verbessern.**

Die erforderliche Energie für die Durchführung chemisch-technischer Reaktionen stammt meist aus der molaren Reaktionsenthalpie von Verbrennungsvorgängen. Die unterschiedliche innere Energie der Brennstoffe wird deshalb durch den **Heizwert** angegeben. Der Heizwert entspricht der Enthalpieänderung bei der Verbrennung von 1 kg oder 1 m³ des betreffenden Brennstoffs (Tab. 5). ④ ⑤

Tabelle 5 Heizwert von Brennstoffen

Brennstoff	Heizwert in $kJ \cdot kg^{-1}$
Torf	3 000
Rohbraunkohle	8 000
Braunkohlenbriketts	21 000
Steinkohle, Koks	29 000
Kohlenstoff	34 000
Heizöl	42 000
Propan	46 000

Aus den Heizwerten in Tabelle 5 kann man im wesentlichen entnehmen:

1. Niedriger Heizwert bei hohem Wasseranteil.
2. Hoher Heizwert bei hohem Wasserstoffanteil.

Das enthaltene Wasser kann nicht verbrannt werden. Für seine Entfernung zum Beispiel aus der Rohbraunkohle ist Energie notwendig. Der Wasserstoffanteil in einigen Brennstoffen führt durch die mit der Verbrennung zu Wasser verbundenen besonders hohen molaren Reaktionsenthalpien ($\Delta_R H = -286\ kJ \cdot mol^{-1}$) zu einem wesentlich höheren Heizwert.

Die Auswahl eines Brennstoffes richtet sich nicht nur nach dem Heizwert. Zu beachten ist auch der Preis und das Vorhandensein eigener Vorkommen. In der Deutschen Demokratischen Republik ist die Rohbraunkohle die wichtigste Grundlage für die Energiewirtschaft und gleichzeitig ein wichtiger Rohstoff für die chemische Industrie. Die weitere Steigerung der Effektivität unserer Volkswirtschaft hängt entscheidend von der Senkung des spezifischen Energieverbrauches ab.

③ Welche exothermen und endothermen Reaktionen sind beim Hochofenprozeß gekoppelt?

④ Berechnen Sie die molare Reaktionsenthalpie der Verbrennung von Kohlenstoff und Propan aus den Heizwerten!

⑤ Erklären Sie den unterschiedlichen Heizwert von Rohbraunkohle, Steinkohle und Kohlenstoff!

9 Molare Reaktionsenthalpie und Verlaufsrichtung einer chemischen Reaktion

Bei Zimmertemperatur und Normaldruck läuft die chemische Reaktion

$$CaO + CO_2 \longrightarrow CaCO_3$$

freiwillig, ohne Wärmezuführung, ab. Dagegen wird die Zersetzung des Kalziumkarbonats nicht freiwillig geschehen. Es erhebt sich die Frage nach der **Triebkraft** chemischer Reaktionen. Die Antwort gibt ein allgemeines Prinzip:

▶ **Alle Vorgänge laufen freiwillig in die Richtung, in der sich ein Minimum der Energie ergibt.**

Für chemische Reaktionen muß das auch gelten. Die Frage ist, ob die leicht zu bestimmende molare Reaktionsenthalpie das Energiemaß für dieses Prinzip ist. Das würde bedeuten, daß alle exothermen Reaktionen freiwillig ablaufen beziehungsweise daß alle freiwillig ablaufenden chemischen Reaktionen exotherm sind. Ein Vergleich mit den experimentellen Beobachtungen zeigt, daß diese Annahme oft stimmt, daß es aber eine erhebliche Anzahl von Ausnahmen gibt.
Die Auflösung von Ammoniumnitrat in Wasser

$$NH_4NO_3\,(s) \longrightarrow NH_4^+ + NO_3^-$$

ist ein freiwillig ablaufender Vorgang, der stark endotherm ist. Die Zersetzung von Distickstofftrioxid

$$N_2O_3 \longrightarrow NO + NO_2; \qquad \Delta_R H = +89{,}2\ kJ \cdot mol^{-1}$$

erfolgt ebenfalls freiwillig und ist endotherm.
Aus der molaren Reaktionsenthalpie kann man also nur Wahrscheinlichkeitsaussagen über die Richtung einer chemischen Reaktion ableiten.
Es muß daneben noch einen anderen Einfluß auf die Triebkraft einer chemischen Reaktion geben. Das kann man an Vorgängen untersuchen, bei denen die molare Reaktionsenthalpie nicht auftritt (Experiment 8). Allgemein läßt sich feststellen: Bei freiwillig ablaufenden Verteilungsvorgängen, die ohne merklichen Wärmeeffekt ablaufen, kann man das Bestreben der Teilchen des Systems erkennen, sich maximal zu verteilen. Die Verteilungsmöglichkeiten werden bestimmt von der Anzahl der Teilchen und dem Aggregatzustand. Für einfache Systeme kann man zeigen, daß die Gleichverteilung die vom System angestrebte wahrscheinlichste Anordnung ist (↗ LB Ph 11, S. 54).

▼ 8 In einen Becher mit Wasser wird vorsichtig wasserlösliche Tinte getropft. Die Ausbreitung der Tinte über die Flüssigkeit ist zu beobachten.

▶ **Chemische Reaktionen laufen freiwillig in die Richtung ab, bei der sie möglichst viel molare Reaktionsenthalpie abgeben (minimale Enthalpie) und bei der sich die Reaktionsprodukte möglichst weitgehend verteilen können (maximale Verteilung).**

Diese beiden Prinzipien, die minimale Enthalpie und die maximale Verteilung, können in die gleiche Richtung, aber auch entgegengesetzt wirken.

■ Die chemische Reaktion

$$CaC_2 + H_2O\ (l) \longrightarrow CaO + C_2H_2\ (g)$$

ist exotherm. Aus zwei kondensierten Stoffen entsteht ein gasförmiger Stoff. Beide Prinzipien führen zu einem freiwilligen Ablauf dieser chemischen Reaktion.

■ Die chemische Reaktion

$$K_2O + H_2\ (g) \longrightarrow 2\,K + H_2O\ (l)$$

ist endotherm. Es wird ein gasförmiger Stoff gebunden. Beide Prinzipien verhindern einen freiwilligen Ablauf dieser chemischen Reaktion.

■ Die chemische Reaktion

$$NH_4NO_3\ (s) \longrightarrow NH_4^+ + NO_3^-$$

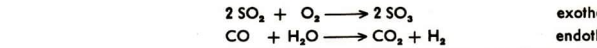
ist endotherm und die Verteilungsmöglichkeiten nehmen stark zu. Die Enthalpie bremst diese chemische Reaktion, die Verteilung fördert die chemische Reaktion. Bei dieser chemischen Reaktion ist die Wirkung der Verteilung stärker. Analog liegen die Verhältnisse bei der Zersetzung des Distickstofftrioxids N_2O_3.

Im Normalfall ist jedoch der Anteil der Enthalpie an der Triebkraft einer chemischen Reaktion wesentlich größer als der Anteil der Verteilung. Deshalb kann man die molare Reaktionsenthalpie in Näherung als Kriterium für die Richtung einer chemischen Reaktion benutzen.

10 Wiederholung und Übung

1. Tritt bei allen chemischen Reaktionen Volumenarbeit auf? Begründen Sie ihre Antwort! Unterbreiten Sie Vorschläge für entsprechende Experimente!
2. Wie kann die Volumenarbeit bei chemischen Reaktionen auf der Grundlage von Experimenten berechnet werden?
3. Ist die Änderung der inneren Energie eines chemischen Systems auch als molare Größe definierbar?
4. Unter welchen Bedingungen ist bei chemischen Reaktionen $\Delta_R U \approx \Delta_R H$?
5. Erläutern Sie Zusammenhänge und Unterschiede zwischen den Begriffen molare Reaktionsenergie und molare Reaktionsenthalpie!
6. Welcher Zusammenhang besteht zwischen dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik, dem Satz von *Hess* und der Aussage, daß die molaren Reaktionsenthalpien, die bei der Bildung und dem Zerfall einer Verbindung auftreten, unter gleichen Bedingungen entgegengesetzt gleich sind?

7. Erläutern Sie die Änderung der molaren inneren Energie für folgende chemische Reaktionen unter isochorer und isobarer Prozeßführung:



8. Berechnen Sie die Reaktionswärme für die Verbrennung von 1 t Koks (Kohlenstoffanteil 95%) aus der molaren Reaktionsenthalpie für folgende chemische Reaktion:



9. Berechnen Sie die molare Reaktionsenthalpie für die chemische Reaktion



Gegeben ist die molare Reaktionsenthalpie für folgende chemischen Reaktionen:



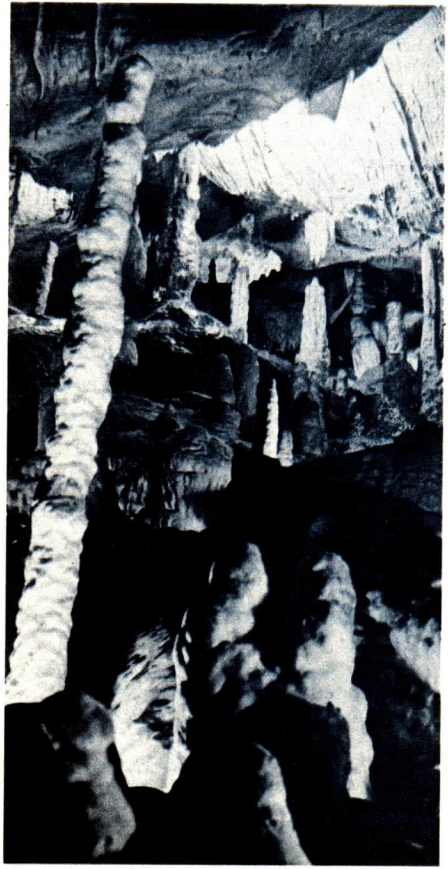




10. Erläutern Sie an zwei selbstgewählten Beispielen endothermer großtechnischer Prozesse, wie die erforderliche Wärme gewonnen werden kann!

11. Warum laufen exotherme Reaktionen oft spontan ab?

Chemisches Gleichgewicht



Bei der Bildung von Ammoniak, von Schwefeltrioxid und bei anderen chemischen Reaktionen, die wichtigen chemisch-technischen Prozessen zugrunde liegen, stellen sich chemische Gleichgewichte ein. Die Ausbeute dieser Prozesse ist dadurch begrenzt. Auch in der Natur lassen sich viele Erscheinungen nur durch die Abhängigkeit chemischer Gleichgewichte von den gegebenen Bedingungen erklären. So entstehen die Tropfsteinhöhlen in kalkhaltigen Gebirgen dadurch, daß sich schwerlösliches Kalziumkarbonat durch kohlendioxidhaltiges Sickerwasser in leichter lösliches Kalziumhydrogenkarbonat umwandelt:

$$CaCO_3 + H_2O + CO_2 \rightleftharpoons Ca(HCO_3)_2$$

In den entstehenden Höhlen kann Wasser verdunsten, und Kalziumkarbonat kristallisiert unter Bildung von Tropfsteinen erneut aus.

Die meisten chemischen Reaktionen führen zu chemischen Gleichgewichten. Ändern sich wie im lebenden Organismus ständig die Bedingungen oder wird wie bei der Ammoniaksynthese die Reaktion vorzeitig unterbrochen, kann sich das chemische Gleichgewicht zwar nicht einstellen, doch auch dann wird sich die chemische Reaktion dem Zustand des chemischen Gleichgewichts nähern. Deshalb sind für die Erforschung und Beherrschung chemischer Reaktionen in Natur und Produktion genaue Kenntnisse über die Gesetze des chemischen Gleichgewichts notwendig.

▼ 9 Zugeschmolzene Reagenzgläser mit Gemischen aus Stickstoffdioxid und Distickstofftetroxid werden auf Temperaturen von etwa 0 °C beziehungsweise 90 °C gebracht (Abb. 9).

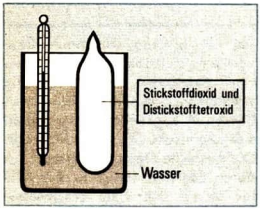


Abb. 9 Geräteanordnung zur Untersuchung des chemischen Gleichgewichts zwischen Stickstoffdioxid und Distickstofftetroxid

Massenwirkungsgesetz

Mit Hilfe des Prinzips von Le Chatelier läßt sich voraussagen, daß hoher Druck für die Ammoniaksynthese günstig ist, während hohe Temperaturen das chemische Gleichgewicht ungünstig beeinflussen. Doch es läßt sich nicht vorhersagen, daß die Ausbeute an Ammoniak unter Produktionsbedingungen maximal nur etwa 17% betragen kann, bzw. daß bei der Herstellung von Schwefeltrioxid über 98% möglich sind. Mit Hilfe des Prinzips von Le Chatelier läßt sich auch verstehen, daß Wasserentzug eine Esterbildung fördert, aber es läßt sich nicht berechnen, wieviel Wasser entfernt werden muß, um eine bestimmte Ausbeute an Ester zu erhalten. Sollen Energie und Rohstoffe sparsam und effektiv eingesetzt werden, ist jedoch eine sehr genaue Kenntnis der Konzentrationen im chemischen Gleichgewicht unerläßlich. Durch das Massenwirkungsgesetz wird die Zusammensetzung im chemischen Gleichgewicht quantitativ erfaßt und die Berechnung der Konzentration einzelner Stoffe ermöglicht.

11 Chemisches Gleichgewicht und Reaktionsgeschwindigkeit

Die Einstellung eines chemischen Gleichgewichts läßt sich bei einigen chemischen Reaktionen an der unvollständigen Umsetzung leicht erkennen. Zur Demonstration eignet sich besonders die Reaktion zwischen braunem Stickstoffdioxid und farblosem Distickstofftetroxid (Experiment 9).

① ② ③ ④ ⑤

$$2\,NO_2 \rightleftarrows N_2O_4 \qquad \Delta_R H = -58\ kJ \cdot mol^{-1}$$

Aus Klasse 9 ist bekannt, daß sich die Einstellung des Gleichgewichts mit Hilfe der Reaktionsgeschwindigkeiten der Hinreaktion v_H und der Rückreaktion v_R erklären läßt. Bei der allgemeinen Reaktion

$$A + B \rightleftarrows C + D$$

nehmen durch die Hinreaktion

$$A + B \longrightarrow C + D$$

die Konzentrationen der Stoffe A und B zunächst ab. Zunehmend bilden sich die Reaktionsprodukte C und D. Damit steigt die Wahrscheinlichkeit für die Rückreaktion

$$A + B \longleftarrow C + D\,.$$

Im Verlaufe der Reaktion sinkt demzufolge die Geschwindigkeit der Hinreaktion v_H, es steigt die Geschwindigkeit der Rückreaktion v_R. Dabei wird noch so lange eine Abnahme der Konzentrationen der Stoffe A beziehungsweise B auftreten, wie die Geschwindigkeit der Hinreaktion größer als die Geschwindigkeit der Rückreaktion ist.

① Stellen Sie in einer Tabelle Wortgleichung und chemische Gleichung von chemischen Reaktionen zusammen, die zu chemischen Gleichgewichten führen!

② Welche Merkmale hat das chemische Gleichgewicht?

③ Gegenwärtig sind mehrere Millionen chemische Reaktionen bekannt. Nur wenige Reaktionen eignen sich zur Demonstration des chemischen Gleichgewichts. Worin sehen Sie die Gründe?

④ Welche Eigenschaften lassen sich zur quantitativen Untersuchung des chemischen Gleichgewichts zwischen Stickstoffdioxid und Distickstofftetroxid nutzen?

⑤ Skizzieren Sie das Konzentration-Zeit-Diagramm für die chemische Reaktion
$2\,NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$
bis zur Einstellung des chemischen Gleichgewichts!

⑥ Erklären Sie die Abhängigkeit der Konzentration von Stickstoffdioxid und Distickstofftetroxid von Temperatur und Druck mit dem Prinzip von Le Chatelier (/ Abb. 12 und Abb. 13)!

Die experimentell beobachtbare Reaktionsgeschwindigkeit des Umsatzes von A und B in C und D ist in diesem Zusammenhang die **Gesamtgeschwindigkeit v_G**. Es gilt:

$v_G = v_H - v_R$.

Ist der Zustand erreicht, daß

$v_H = v_R$, $v_H \neq 0$, $v_R \neq 0$ und

$v_G = 0$ sind,

dann befinden sich die Stoffe A, B, C und D im chemischen Gleichgewicht (Abb. 10 und Abb. 11).
Hinreaktion und Rückreaktion sind Gegensätze. In einem geschlossenen System sind die Geschwindigkeiten für die Hinreaktion und die Rückreaktion jedoch gleichzeitig voneinander abhängig, und ihr Zusammenwirken ergibt die beobachtbare chemische Reaktion. Hin- und Rückreaktion bilden also zugleich eine Einheit und einen Widerspruch, sie stehen in einem dialektischen Verhältnis zueinander.

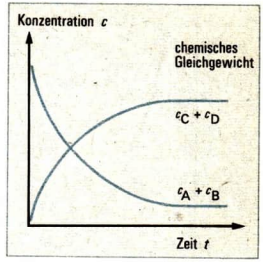


Abb. 10 Konzentration-Zeit-Diagramm vom Beginn einer chemischen Reaktion bis zur Einstellung des chemischen Gleichgewichts

▶ **Nach Einstellung des chemischen Gleichgewichts sind die Reaktionsgeschwindigkeiten für die Hinreaktion und die Rückreaktion einander gleich. Die Gesamtgeschwindigkeit ist Null.**

Das gleiche chemische Gleichgewicht ergibt sich, wenn die Stoffe C und D als Ausgangsstoffe gewählt werden.
Im Zustand des chemischen Gleichgewichts bleiben die Konzentrationen konstant, doch innerhalb des Stoffgemisches reagieren ständig Teilchen in beiden Richtungen. Das chemische Gleichgewicht ist ein **dynamisches Gleichgewicht.** Werden die Reaktionsbedingungen geändert, ändern sich im allgemeinen auch die Konzentrationsverhältnisse im Gleichgewicht (Abb. 12 und Abb. 13, S. 36). ⑥

12 Reaktionsgeschwindigkeit

Für die kinetische Ableitung und das Verständnis des Massenwirkungsgesetzes werden vertiefte Kenntnisse über die Reaktionsgeschwindigkeit und ihre Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen benötigt.

Reaktionsgeschwindigkeit als Differentialquotient

In Klasse 9 wurde die Reaktionsgeschwindigkeit als Quotient aus der Konzentrationsänderung Δc und der dazu benötigten Zeit Δt eingeführt. Die Reaktionsgeschwindigkeit kann auch durch Konzentration-Zeit-Kurven einer chemischen Reaktion veranschaulicht werden (↗ Abb. 10).
Der steile Kurvenverlauf zu Beginn der Reaktion entspricht einer großen Reaktionsgeschwindigkeit. Im Zustand des chemischen Gleichgewichts verlaufen die Kurven parallel zur

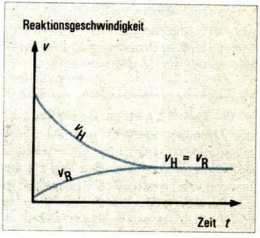


Abb. 11 Reaktionsgeschwindigkeit-Zeit-Diagramm vom Beginn einer chemischen Reaktion bis zur Einstellung des chemischen Gleichgewichts

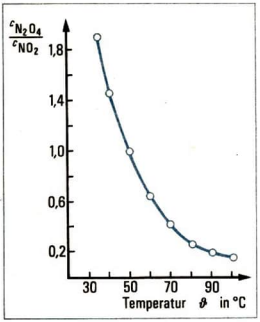


Abb. 12 Abhängigkeit der Konzentrationen von Distickstofftetroxid und Stickstoffdioxid von der Temperatur bei 100 kPa

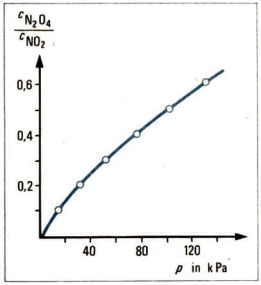


Abb. 13 Abhängigkeit der Konzentrationen von Distickstofftetroxid und Stickstoffdioxid vom Druck bei 55 °C

▼ **10** Etwa 0,5 g Magnesiumspäne sind bei Zimmertemperatur und bei 50 °C mit 20 ml etwa 2%iger Chlorwasserstoffsäure zu versetzen. Die Zeit für die Bildung von jeweils 20 ml Wasserstoff in den Bereichen 20 ··· 40 ml und 50 ml bis 70 ml wird gemessen. Anschließend ist die durchschnittliche Reaktionsgeschwindigkeit zu berechnen! Bei 20 °C und 0,1 M Pa entsprechen 10 ml Wasserstoff etwa 0,42 mmol.

Zeitachse, die Reaktionsgeschwindigkeit (Gesamtgeschwindigkeit) ist Null. Da sich im allgemeinen der Anstieg der Konzentration-Zeit-Kurven stetig ändert, geht aus dem Differenzenquotient nur die durchschnittliche Reaktionsgeschwindigkeit im entsprechenden Zeitabschnitt hervor (Experiment 10).
Exakt muß die Reaktionsgeschwindigkeit durch den Differentialquotienten der Konzentration nach der Zeit ausgedrückt werden.
① ② ③
Bei einer chemischen Reaktion

$$A + B \longrightarrow C + D$$

kann jeder reagierende Stoff zur Bildung des Differentialquotienten herangezogen werden. Bei der Bildung des Differentialquotienten für die Konzentrationsänderung eines Ausgangsstoffes ist vor den Differentialquotienten ein Minuszeichen zu setzen. Dadurch ergibt sich für die Reaktionsgeschwindigkeit stets ein positiver Wert. Für die angegebene Reaktion gilt deshalb:

$$v = -\frac{\mathrm{d}\, c_A}{\mathrm{d}\, t} \qquad v = -\frac{\mathrm{d}\, c_B}{\mathrm{d}\, t}$$

$$v = \frac{\mathrm{d}\, c_C}{\mathrm{d}\, t} \qquad v = \frac{\mathrm{d}\, c_D}{\mathrm{d}\, t}\,.$$

▶ **Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch den Differentialquotienten der Konzentration nach der Zeit ausgedrückt.**

Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration

Viele chemische Reaktionen setzen sich aus mehreren Teilreaktionen zusammen. So ist es beispielsweise ganz unwahrscheinlich, daß bei der Bildung von Ammoniak ein Stickstoffmolekül gleichzeitig in einem Schritt mit drei Wasserstoffmolekülen reagiert. Bei solchen Reaktionen läßt sich die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von den Konzentrationen der reagierenden Stoffe nur experimentell bestimmen.
Bei nichtzusammengesetzten Reaktionen ist sie aus der Reaktionsgleichung ableitbar.
Handelt es sich um eine einfache Reaktion der Art

$$A \longrightarrow B + C\,,$$

so ist die Reaktionsgeschwindigkeit

$$v \sim c_A\,.$$

Durch Einführen eines Proportionalitätsfaktors k ergibt sich die Gleichung

$$v = k \cdot c_A\,.$$

Meist müssen zwei Teilchen zusammenstoßen, um eine chemische Reaktion auszulösen.

$A + B \longrightarrow C + D$

Sind die Teilchen frei beweglich, dann ist die Anzahl der Zusammenstöße dem Produkt der Konzentration der beiden Stoffe A und B proportional (Abb. 14). Es gilt:

$v \sim c_A \cdot c_B$

$v = k \cdot c_A \cdot c_B$.

Der Proportionalitätsfaktor k ist die **Geschwindigkeitskonstante**, die Gleichung heißt **Geschwindigkeitsgleichung.** Die Geschwindigkeitskonstante k hängt von der Struktur der reagierenden Teilchen, von der Temperatur und bei Katalysen auch von Katalysatoren ab.

▶ **Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit einer chemischen Reaktion von den Konzentrationen der reagierenden Stoffe wird durch Geschwindigkeitsgleichungen wiedergegeben.**

Ist ein Ausgangsstoff fest, dann hängt die Reaktionsgeschwindigkeit zusätzlich von der Größe der Oberfläche des festen Stoffes ab. ④

Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur

Reagieren zwei Teilchen miteinander, beispielsweise ein Molekül Wasserstoff mit einem Molekül Jod zu 2 Molekülen Jodwasserstoff, werden vorhandene chemische Bindungen gespalten und gleichzeitig neue chemische Bindungen geknüpft. Dabei muß ein Übergangszustand durchlaufen werden, bei dem die alten chemischen Bindungen noch nicht völlig gelöst und die neuen noch nicht vollständig ausgebildet sind. Wegen der lockeren unvollständig ausgebildeten chemischen Bindungen ist der Übergangszustand stets relativ energiereich. Deshalb kommt eine chemische Reaktion nur zwischen besonders energiereichen aktivierten Teilchen zustande (↗Abb. 15, S. 38). Der Anteil an aktivierten Teilchen im Stoffgemisch steigt meist sehr stark mit der Temperatur an (Experiment 10). Dadurch erhöht sich die Reaktionsgeschwindigkeit, der Wert der Geschwindigkeitskonstanten wird größer.

▶ **Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt mit der Temperatur, weil der Anteil an aktivierten Teilchen zunimmt.**

Die Differenz zwischen der Energie der aktivierten und der durchschnittlich energiereichen Teilchen ist die Aktivierungsenergie. Chemische Reaktionen, in deren Verlauf nur schwache chemische Bindungen gespalten werden, zeichnen sich durch eine kleine Aktivierungsenergie und hohe Reaktionsgeschwindigkeit aus. Dazu zählen beispielsweise die meisten

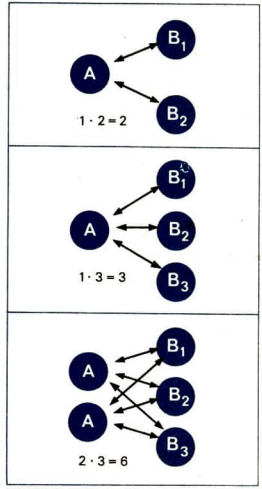


Abb. 14 Die Anzahl der möglichen Zusammenstöße hängt von der Anzahl der vorhandenen Teilchen im Reaktionsraum ab.

① Informieren Sie sich über die Begriffe Durchschnittsgeschwindigkeit und Momentangeschwindigkeit (↗LB Ph 11)!

② Erläutern Sie an Hand eines Konzentration-Zeit-Diagramms, daß der Differenzenquotient $\frac{\Delta c_A}{\Delta t}$ dem Anstieg einer Sekante entspricht!

③ Veranschaulichen Sie grafisch den Übergang des Differenzenquotienten in den Differentialquotienten!

④ Stellen Sie die Geschwindigkeitsgleichungen für folgende chemische Reaktionen auf! Es wird angenommen, daß es sich nicht um zusammengesetzte Reaktionen handelt.

$N_2O_4 \longrightarrow 2\,NO_2$

$2\,NO_2 \longrightarrow N_2O_4$

$H_2 + I_2 \longrightarrow 2\,HI$

Begründen Sie die Geschwindigkeitsgleichungen (↗Abb. 14)!

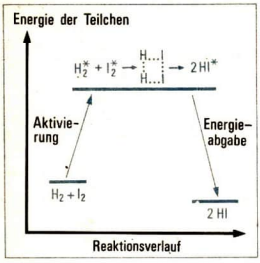


Abb. 15 Reaktionsverlauf bei der chemischen Reaktion von Wasserstoff- und Jodmolekülen

Reaktionen zwischen Ionen. Die Reaktionsgeschwindigkeit solcher chemischer Reaktionen ist wenig temperaturabhängig. ①

Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von Katalysatoren

Bei vielen chemisch-technischen Verfahren werden Katalysatoren eingesetzt, um die Reaktionsgeschwindigkeit zu erhöhen. Der Katalysator bildet mit einem Ausgangsstoff eine Zwischenverbindung, die mit einem anderen Ausgangsstoff günstiger, im allgemeinen mit verminderter Aktivierungsenergie, weiterreagiert. Dies führt zu einer größeren Geschwindigkeitskonstanten. ② ③

13 Kinetische Ableitung des Massenwirkungsgesetzes

Die kinetische Ableitung des Massenwirkungsgesetzes erfolgt aus entsprechenden Geschwindigkeitsgleichungen. Für die allgemeine Reaktion

$$A + B \rightleftarrows C + D$$

gelten folgende Geschwindigkeitsgleichungen:

$$v_H = k_H \cdot c_A \cdot c_B$$
$$v_R = k_R \cdot c_C \cdot c_D$$

Im chemischen Gleichgewicht ist

$v_H = v_R$. Daraus ergibt sich

$$k_H \cdot c_A \cdot c_B = k_R \cdot c_C \cdot c_D$$

$$\frac{c_C \cdot c_D}{c_A \cdot c_B} = \frac{k_H}{k_R}.$$

Der Quotient der beiden Geschwindigkeitskonstanten ist ebenfalls eine Konstante.

$$\frac{c_C \cdot c_D}{c_A \cdot c_B} = K_c$$

Diese Beziehung ist ein Ausdruck des **Massenwirkungsgesetzes (MWG)**. K_c ist die Gleichgewichtskonstante.

■ Für die Jodwasserstoffsynthese

$$H_2 + I_2 \rightleftarrows 2\,HI$$

ergibt sich als Gleichung des Massenwirkungsgesetzes

$$\frac{c_{HI} \cdot c_{HI}}{c_{H_2} \cdot c_{I_2}} = K_c$$

$$\frac{c^2_{HI}}{c_{H_2} \cdot c_{I_2}} = K_c.$$

---

① Erklären Sie, warum die chemische Reaktion $Ag^+ + Cl^- \longrightarrow AgCl$ sehr schnell abläuft!

② Erläutern Sie für die chemische Reaktion $A + B \xrightarrow{K} C$ die Wirkung eines Katalysators an Hand eines Energiediagramms!

③ Wovon hängt die Reaktionsgeschwindigkeit folgender chemischer Reaktionen ab?

$2\,H^+ + Zn \longrightarrow H_2 + Zn^{2+}$

$2\,Mg + O_2 \longrightarrow 2\,MgO$

$CH_3COOH + CH_3OH \xrightarrow{H^+} CH_3COOCH_3 + H_2O$

Die Stöchiometriezahl 2 in der chemischen Gleichung erscheint in der Gleichung des Massenwirkungsgesetzes als Exponent.
Für die chemische Reaktion

$$\nu_A\,A + \nu_B\,B \rightleftarrows \nu_C\,C + \nu_D\,D$$

lautet die Gleichung des Massenwirkungsgesetzes

$$\frac{c_C^{\nu_C} \cdot c_D^{\nu_D}}{c_A^{\nu_A} \cdot c_B^{\nu_B}} = K_c\,.$$

Bei einer Änderung der Stöchiometriezahl

$$\Delta\nu = (\nu_C + \nu_D) - (\nu_A + \nu_B)$$

hat die Gleichgewichtskonstante K_c die Einheit $(\text{mol} \cdot \text{l}^{-1})^{\Delta\nu}$. ④ ⑤ ⑥ ⑦

▶ **Im chemischen Gleichgewicht ist der Quotient aus dem Produkt der Konzentrationen der Reaktionsprodukte und dem entsprechenden Produkt der Konzentrationen der Ausgangsstoffe bei gegebener Temperatur eine Konstante. Die Stöchiometriezahlen in der chemischen Gleichung werden in die Gleichung des Massenwirkungsgesetzes als Exponenten der Konzentration eingesetzt.**

Das Massenwirkungsgesetz wurde 1867 gemeinsam von dem norwegischen Mathematiker *Cato Maximilian Guldberg* und dem norwegischen Chemiker *Peter Waage* entdeckt. Die gefundene Beziehung erhielt den Namen Massenwirkungsgesetz, da die Konzentrationen der Stoffe früher als aktive Massen bezeichnet wurden.
Das Massenwirkungsgesetz gilt auch für chemische Reaktionen, die sich aus mehreren aufeinanderfolgenden Teilreaktionen zusammensetzen, denn die Gesamtreaktion kann sich nur im chemischen Gleichgewicht befinden, wenn das auch für die Teilreaktionen zutrifft.

Tabelle 6 Experimentell ermittelte Gleichgewichtskonstante K_c des chemischen Gleichgewichts $H_2 + I_2 \rightleftarrows 2\,HI$ bei 425 °C und unterschiedlichen Konzentrationen der reagierenden Stoffe
(nach *Taylor* und *Christ*)

Konzentration des Wasserstoffs c_{H_2} in mol · l^{-1}	Konzentration des Jods c_{I_2} in mol · l^{-1}	Konzentration des Jodwasserstoffs c_{HI} in mol · l^{-1}	Gleichgewichtskonstante K_c
$1{,}831\,3 \cdot 10^{-3}$	$3{,}129\,1 \cdot 10^{-3}$	$17{,}671 \cdot 10^{-3}$	54,5
$2{,}907\,0 \cdot 10^{-3}$	$1{,}706\,9 \cdot 10^{-3}$	$16{,}482 \cdot 10^{-3}$	54,7
$4{,}564\,7 \cdot 10^{-3}$	$0{,}737\,8 \cdot 10^{-3}$	$13{,}544 \cdot 10^{-3}$	54,5
$0{,}478\,9 \cdot 10^{-3}$	$0{,}478\,9 \cdot 10^{-3}$	$3{,}531 \cdot 10^{-3}$	54,4

④ Leiten Sie kinetisch die Gleichung des Massenwirkungsgesetzes für folgende Reaktionen ab!

$H_2 + I_2\,(g) \rightleftarrows 2\,HI$
$2\,NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$

⑤ Geben Sie die Gleichung des Massenwirkungsgesetzes für folgende Reaktionen an!

$A \rightleftarrows B + C$
$2\,A \rightleftarrows B$
$\frac{1}{2}\,A + \frac{1}{2}\,B \rightleftarrows C$
$H_2 + I_2\,(g) \rightleftarrows 2\,HI$
$N_2 + 3\,H_2 \rightleftarrows 2\,NH_3$
$2\,NO + O_2 \rightleftarrows 2\,NO_2$

Bestimmen Sie die Einheit der Gleichgewichtskonstanten K_c für die genannten Reaktionen!

⑥ In einem System mit den Teilchen A, B und C besteht ein chemisches Gleichgewicht. Ist der Wert der Gleichgewichtskonstanten davon abhängig, ob der Berechnung die chemische Gleichung

$A + B \rightleftarrows 2\,C$ oder
$\frac{1}{2}\,A + \frac{1}{2}\,B \rightleftarrows C$

zugrunde liegt? Prüfen Sie Ihre Aussage an einem selbstgewählten Zahlenbeispiel!

⑦ Wie unterscheiden sich die Gleichgewichtskonstanten K_c für die Reaktionen

$H_2 + I_2 \rightleftarrows 2\,HI$ und
$2\,HI \rightleftarrows H_2 + I_2$

voneinander?

Die Konzentrationen der einzelnen reagierenden Stoffe im chemischen Gleichgewicht können bei einem bestimmten Wert der Gleichgewichtskonstante durchaus verschieden sein (/ Tab. 6, S. 39). ①

Die Gleichgewichtskonstante ist von der Art der reagierenden Stoffe abhängig. Das ist aus den Angaben über die Synthese der Wasserstoffverbindungen von Elementen der VI. und VII. Hauptgruppe ersichtlich (Tab. 7).

Tabelle 7 Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K_c von der Art der Stoffe und von der Temperatur bei einigen Wasserstoffverbindungen

Chemische Reaktion	Gleichgewichtskonstante K_c in $(\text{mol} \cdot \text{l}^{-1})^{\Delta\nu}$	
	bei 298 K	bei 1 000 K
$2\,H_2O(g) \rightleftarrows 2\,H_2 + O_2$	$3 \cdot 10^{-82}$	$4 \cdot 10^{-22}$
$2\,H_2S \rightleftarrows 2\,H_2 + S_2(g)$	$2 \cdot 10^{-27}$	$2 \cdot 10^{-6}$
$H_2 + Cl_2 \rightleftarrows 2\,HCl$	$2 \cdot 10^{33}$	$3 \cdot 10^{10}$
$H_2 + Br_2(g) \rightleftarrows 2\,HBr$	$7 \cdot 10^{18}$	$2 \cdot 10^{6}$
$H_2 + I_2(g) \rightleftarrows 2\,HI$	$6 \cdot 10^{6}$	$3 \cdot 10$

Die Gleichgewichtskonstante ist temperaturabhängig, denn sie ist ein Quotient temperaturabhängiger Geschwindigkeitskonstanten.

In der Gleichung des Massenwirkungsgesetzes werden die Konzentrationen der Ausgangsstoffe stets im Nenner und die Konzentrationen der Reaktionsprodukte im Zähler angegeben. Große Werte der Gleichgewichtskonstanten bedeuten deshalb, daß der Anteil von Reaktionsprodukten im chemischen Gleichgewicht relativ groß ist. Häufig ist die Konzentration der Ausgangsstoffe im chemischen Gleichgewicht so gering, daß die chemische Reaktion praktisch vollständig verläuft. Solche Reaktionen haben sehr große Gleichgewichtskonstanten. Ein Beispiel hierfür ist die Synthese von Chlorwasserstoff bei Temperaturen unter 1 000 K (Tab. 7). Entspricht den gegebenen Bedingungen die Struktur der Ausgangsstoffe wesentlich besser als die Struktur der Reaktionsprodukte, dann ist der Wert der Gleichgewichtskonstanten sehr klein. Der Wert von $3 \cdot 10^{-82}$ für die Gleichgewichtskonstante der Zersetzung von Wasser bei 298 K bedeutet, daß diese Reaktion praktisch nicht abläuft. Von Katalysatoren ist die Gleichgewichtskonstante unabhängig, denn Katalysatoren verändern k_H und k_R im gleichen Verhältnis.

① Überprüfen Sie die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten K_c für das Jodwasserstoffgleichgewicht (/ Tab. 6, S. 39)!

14 Anwendung des Massenwirkungsgesetzes

Gleichgewichtskonstanten lassen sich aus experimentell bestimmten Gleichgewichtskonzentrationen, gegebenenfalls auch aus den Geschwindigkeitskonstanten von Hin- und Rückreaktion berechnen. Für die Beurteilung experimentell noch nicht untersuchter chemischer Reaktionen ist es außerordentlich wichtig, daß Gleichgewichtskonstanten auch aus der Reaktionsenthalpie und einer anderen tabellierten thermodynamischen Größe berechenbar sind. Auch die Angaben in Tabelle 7 wurden auf diesem Wege ermittelt.

Berechnungen auf der Grundlage des Massenwirkungsgesetzes

Sind die Gleichgewichtskonstanten bekannt, dann lassen sich aus den Konzentrationen der Ausgangsstoffe die Konzentrationen im chemischen Gleichgewicht und damit die maximal möglichen Ausbeuten berechnen. Aber auch die umgekehrte Aufgabenstellung, nämlich die Berechnung der für eine bestimmte Ausbeute erforderlichen Konzentrationen der Ausgangsstoffe, ist nach der gleichen Schrittfolge (Tab. 8) lösbar.

Tabelle 8 Schrittfolge für Berechnungen zum Massenwirkungsgesetz

Schritte	Tätigkeiten
1.	Aufstellen der chemischen Gleichung
2.	Angeben der Konzentrationen der Ausgangsstoffe
3.	Ermitteln des Stoffumsatzes bis zur Einstellung des chemischen Gleichgewichts für die reagierenden Stoffe
4.	Ermitteln der Konzentrationen im chemischen Gleichgewicht
5.	Aufstellen der Gleichung des Massenwirkungsgesetzes
6.	Einsetzen der Konzentrationen im chemischen Gleichgewicht in die Gleichung des Massenwirkungsgesetzes
7.	Berechnung der unbekannten Größe

Bei chemischen Gleichgewichten ohne Änderung der Stöchiometriezahlen in der chemischen Gleichung ($\Delta\nu = 0$) sind die Berechnungen besonders einfach, da sich in der Gleichung des Massenwirkungsgesetzes die Einheiten kürzen. Deshalb können in diese Gleichung an Stelle der Konzentrationen auch die den Konzentrationen proportionalen Stoffmengen eingesetzt werden:

$$K_c = \frac{c_C \cdot c_D}{c_A \cdot c_B}$$

$$K_c = \frac{\frac{n_C}{V} \cdot \frac{n_D}{V}}{\frac{n_A}{V} \cdot \frac{n_B}{V}}$$

$$K_c = \frac{n_C \cdot n_D}{n_A \cdot n_B}$$

■ Berechnung der Gleichgewichtskonstanten K_c

Bei der Reaktion von 5 mol Äthansäure und 3 mol Äthanol bei 25 °C sind bis zur Einstellung des chemischen Gleichgewichts 2,43 mol Äthansäureäthylester entstanden. Wie groß ist die Gleichgewichtskonstante K_c?

Lösung:

1.	CH_3COOH +	C_2H_5OH ⇌	$CH_3COOC_2H_5$ +	H_2O
2.	5 mol	3 mol	0 mol	0 mol
3.	2,43 mol	2,43 mol	2,43 mol	2,43 mol
4.	(5 — 2,43) mol	(3 — 2,43) mol	2,43 mol	2,43 mol
	2,57 mol	0,57 mol	2,43 mol	2,43 mol

5. $K_c = \frac{n_{CH_3COOC_2H_5} \cdot n_{H_2O}}{n_{CH_3COOH} \cdot n_{C_2H_5OH}}$

6. $K_c = \frac{2{,}43 \text{ mol} \cdot 2{,}43 \text{ mol}}{2{,}57 \text{ mol} \cdot 0{,}57 \text{ mol}}$

7. $K_c = 4{,}03$

Bei 25 °C beträgt die Gleichgewichtskonstante für die Bildung von Äthansäureäthylester $K_c = 4{,}03$.

■ Berechnung der Stoffmenge eines Reaktionsproduktes im chemischen Gleichgewicht

Die Gleichgewichtskonstante für die Bildung von Äthansäureäthylester aus Äthansäure und Äthanol beträgt bei 25 °C $K_c = 4$. Wie groß ist die Stoffmenge an Ester, wenn man von 5 mol Äthansäure und 3 mol Äthanol ausgeht?

Lösung:

1.	CH_3COOH +	C_2H_5OH ⇌	$CH_3COOC_2H_5$ +	H_2O
2.	5 mol	3 mol	0 mol	0 mol
3.	x mol	x mol	x mol	x mol
4.	(5 — x) mol	(3 — x) mol	x mol	x mol

5. $K_c = \frac{n_{CH_3COOC_2H_5} \cdot n_{H_2O}}{n_{CH_3COOH} \cdot n_{C_2H_5OH}}$

6. $4 = \frac{x \text{ mol} \cdot x \text{ mol}}{(5 - x) \text{ mol} \cdot (3 - x) \text{ mol}}$

7. $x = 2{,}43$

Das Gleichgewicht enthält 2,43 mol Äthansäureäthylester. ① ② ③ ④

① Bei der Reaktion von 3 mol Äthansäure und 3 mol Äthanol in einem Lösungsmittel entstehen bei 25 °C 2 mol Äthansäureäthylester. Das Volumen des Gemisches beträgt 500 ml. Berechnen Sie die Stoffmengen und Konzentrationen aller Stoffe im Gleichgewicht! Berechnen Sie sowohl aus den Stoffmengen als auch aus den Konzentrationen den jeweiligen Wert für K_c! Vergleichen und erläutern Sie das Ergebnis!

② Wird Luft auf 2400 °C erhitzt, so vereinigen sich Stickstoff und Sauerstoff zu Stickstoffmonoxid. Aus 100 mol (oder 100 l) Luft bilden sich maximal 2,2 mol (oder 2,2 l) Stickstoffmonoxid. Nehmen Sie an, die Luft enthalte nur Stickstoff und Sauerstoff! Wie groß ist die Gleichgewichtskonstante K_c? Bleibt bei der Reaktion der Druck konstant? Warum läßt sich K_c auch aus den angegebenen Volumen berechnen?

③ Wieviel Methanol muß eingesetzt werden, um 10 mol Äthansäure zu 90% zu verestern? Die Gleichgewichtskonstante beträgt unter den gegebenen Bedingungen $K_c = 9$.

④ Die Gleichgewichtskonstante für die Bildung des Dipeptids zwischen Alanin und Glyzin beträgt bei 38 °C $K_c = 1{,}25 \cdot 10^{-3}$. Nach enzymatischer Hydrolyse des Dipeptids mit 100 ml Wasser (Dichte etwa 1 g · cm^{-3}) bei 38 °C wird eine Konzentration an Alanin von 0,1 mol · l^{-1} festgestellt. Bestätigen Sie rechnerisch, daß das Dipeptid unter diesen Bedingungen nahezu vollständig hydrolysiert ist! Hat das Enzym Einfluß auf die Alaninkonzentration?

Ausbeute einer chemischen Reaktion

Wird in der Produktion oder im Labor ein bestimmter Stoff hergestellt, so ist die Ausbeute eine wichtige Kenngröße für die Effektivität der Stoffherstellung.

▶ **Die Ausbeute eines Reaktionsproduktes ist der Quotient aus der entstandenen Stoffmenge und der für den vollständigen Umsatz eines Ausgangsstoffes berechneten Stoffmenge dieses Reaktionsproduktes.**

Häufig gibt man die Ausbeute in Prozent an. Dann muß der Quotient noch mit 100 multipliziert werden.
Werden die Ausgangsstoffe nicht im Verhältnis ihrer Stöchiometriezahlen zum Umsatz gebracht, so wird die Ausbeute in der Regel für den Stoff berechnet, der im Unterschuß eingesetzt wurde, denn nur dieser Stoff kann praktisch vollständig umgesetzt werden.

■ Beim Umsatz von 5 mol Äthansäure mit 3 mol Äthanol bei 25 °C werden 2 mol Äthansäureäthylester erhalten. Wie groß ist die Ausbeute an Ester bezogen auf Äthanol?

Gegeben: *Gesucht:*

$n_{\text{Äthanol}} = 3$ mol (eingesetzt) η
$n_{\text{Ester}} = 2$ mol (erhalten)

Lösung:

$n_{\text{Ester}} = 3$ mol (berechnet)

$$\eta = \frac{2 \text{ mol}}{3 \text{ mol}}$$

$\eta = 0{,}67$ (67 %)

Die Ausbeute an Äthansäureäthylester bezogen auf Äthanol beträgt 67 %.

Im vorstehenden Beispiel ist die Ausbeute geringer als die maximale Ausbeute, die aus der im chemischen Gleichgewicht vorhandenen Stoffmenge berechnet wird. Dies ist immer dann der Fall, wenn die Einstellung des chemischen Gleichgewichts nicht abgewartet werden kann oder die Ausbeute durch Nebenreaktionen oder unzureichende Abtrennung des Reaktionsproduktes herabgesetzt ist. ⑤ ⑥

Einfluß der Reaktionsbedingungen auf die Ausbeute

Durch die Einstellung chemischer Gleichgewichte sind die Ausbeuten objektiv begrenzt, doch können nach dem Prinzip von Le Chatelier die Konzentrationsverhältnisse im chemischen Gleichgewicht und damit die Ausbeuten durch Änderung der Temperatur, der Konzentrationen beziehungsweise der Drücke (bei Gasreaktionen) beeinflußt werden. ⑦
Mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes läßt sich dies im einzelnen begründen, und die Auswirkung einer Änderung der

⑤ Bei 25 °C werden 1 mol Äthanol mit 5 verschiedenen Stoffmengen Äthansäure (1 ··· 5 mol) umgesetzt ($K_c = 4$). Berechnen Sie die maximal möglichen Ausbeuten bezogen auf Äthanol, und stellen Sie diese in Abhängigkeit von der eingesetzten Menge Äthansäure grafisch dar!

⑥ Bei 25 °C werden 1 mol Äthansäure und 1 mol Äthanol umgesetzt ($K_c = 4$). Berechnen Sie die maximale Ausbeute! Wie ändert sich die Ausbeute, wenn dem Stoffgemisch 1 mol Wasser zugesetzt wird?

⑦ Erläutern Sie mit dem Prinzip von Le Chatelier den Einfluß der Temperatur, des Drucks sowie der Konzentration eines einzelnen Stoffes auf die Konzentrationsverhältnisse bei der Jodwasserstoffsynthese!
$\Delta_R H = \quad 5{,}4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Reaktionsbedingungen auf die Ausbeute kann genau berechnet werden.

Die vier praktisch wichtigen Fälle werden im folgenden durch Rechnungen verdeutlicht. Dazu werden passende Modellreaktionen verwendet und bewußt einfache kleine Zahlen gewählt. Die Betrachtungen gelten unabhängig von den Einheiten der Größen, deshalb wird der Einfachheit halber mit Zahlenwertgleichungen gerechnet. Ein derartiges Vorgehen wird häufig in der Wissenschaft gewählt, wenn man sich die Aussagemöglichkeiten einer wichtigen Gleichung verdeutlichen will. Grundlegend für das Verständnis der folgenden Betrachtungen ist die Tatsache, daß die chemische Reaktion nur dann im Gleichgewicht ist, wenn der Quotient der Konzentrationen gleich der geltenden Gleichgewichtskonstanten ist. Ist diese Gleichheit durch Änderung der Reaktionsbedingungen nicht mehr gegeben, so ist das Gleichgewicht zunächst gestört. Durch verstärkte Bildung der Reaktionsprodukte beziehungsweise Rückbildung der Ausgangsstoffe werden sich die Konzentrationsverhältnisse ändern, bis der Konzentrationsquotient wieder den Wert der Gleichgewichtskonstanten ergibt. Als Kenngröße zur Beurteilung der Änderung der Konzentrationsverhältnisse dient in allen vier Fällen die maximale Ausbeute an Stoff C bezogen auf den Umsatz des Stoffes A.

1. Änderung der Temperatur. Durch Änderung der Temperatur wird die Gleichgewichtskonstante geändert (Tab. 7; Abb. 16, S. 48 und Abb. 17, S. 49). Mit steigender Temperatur wird die Gleichgewichtskonstante K bei exothermer Reaktion kleiner und bei endothermer Reaktion größer.

■ $A + B \rightleftarrows C + D \quad \Delta_R H > 0 \quad K(T_1) = 1 \quad K(T_2) = 9$

Temperaturerhöhung — Gleichgewichtseinstellung

$$\frac{2 \cdot 2}{2 \cdot 2} = 1 \longrightarrow \frac{2 \cdot 2}{2 \cdot 2} < 9 \longrightarrow \frac{3 \cdot 3}{1 \cdot 1} = 9$$

Gleichgewicht — Gleichgewicht gestört — neues Gleichgewicht

$\eta = 50\%$ $\eta = 75\%$

Temperaturerhöhung bewirkt die verstärkte Bildung von Stoffen, die Produkte einer endothermen Reaktion sind. Da Reaktionen, bei denen ausschließlich Bindungen gelöst werden, stark endotherm sind, werden Zersetzungsreaktionen durch hohe Temperaturen begünstigt.

■ So erfolgt die thermische Zersetzung von Kalkstein zur Gewinnung von Branntkalk nach der Gleichung

$CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2 \qquad \Delta_R H = 177{,}4\ kJ \cdot mol^{-1}$

bei Temperaturen über 1000 °C. ①

① Ermitteln Sie die molaren Reaktionsenthalpien der aufgeführten Reaktionen (/ Tab. 7, S. 40)! Welche Zusammenhänge bestehen zwischen den molaren Reaktionsenthalpien und den Gleichgewichtskonstanten?

2. Änderung der Gesamtkonzentration. Werden alle Konzentrationen im gleichen Verhältnis verändert, bezeichnet man dies als eine Änderung der Gesamtkonzentration. Bei Gasreaktionen entspricht das einer Änderung des Gesamtdruckes. Eine solche Veränderung der Reaktionsbedingungen führt zu einer Veränderung der Konzentrationsverhältnisse im chemischen Gleichgewicht, wenn sich bei der Reaktion die Anzahl der Teilchen ändert ($\Delta\nu \neq 0$).

■ $A + B \rightleftarrows C \quad \Delta\nu < 0 \qquad K = 4$

Konzentrationsverdopplung — Gleichgewichtseinstellung

$\frac{4}{1 \cdot 1} = 4 \longrightarrow \frac{8}{2 \cdot 2} < 4 \longrightarrow \frac{8{,}54}{1{,}46 \cdot 1{,}46} = 4$

Gleichgewicht — Gleichgewicht gestört — neues Gleichgewicht

$\eta = 80\%$ $\qquad$ $\eta = 85{,}4\%$

Erhöhung der Gesamtkonzentration beziehungsweise des Druckes bewirkt den verstärkten Ablauf solcher Reaktionen, bei denen die Teilchenanzahl beziehungsweise das Volumen abnimmt.

■ So werden Additionsreaktionen durch Konzentrationserhöhung begünstigt.
Die Ammoniaksynthese, die Synthese von Methanol aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff, Hydrierungen organischer Stoffe und viele andere wichtige Reaktionen werden deshalb unter erhöhtem Druck durchgeführt. ② ③ ④ ⑤ ⑥

3. Erhöhung der Konzentration eines Ausgangsstoffes

■ $A + B \rightleftarrows C \quad K = 1$

Konzentrationserhöhung von B — Gleichgewichtseinstellung

$\frac{1}{1 \cdot 1} = 1 \longrightarrow \frac{1}{1 \cdot 10} < 1 \longrightarrow \frac{1{,}804}{0{,}196 \cdot 9{,}196} = 1$

Gleichgewicht — Gleichgewicht gestört — neues Gleichgewicht

$\eta = 50\%$ $\qquad$ $\eta = 90{,}2\%$

Durch Überschuß eines Ausgangsstoffes wird der andere Ausgangsstoff verstärkt umgesetzt. ⑦
Dies wird vor allem dann ausgenutzt, wenn wie bei der Oxydation von Schwefeldioxid mit Luft zu Schwefeltrioxid ein Ausgangsstoff wesentlich billiger als der andere ist. In der analytischen Chemie nutzt man diesen Zusammenhang häufig beim Nachweis von Ionen, indem mit einem Überschuß an Nachweisreagens gearbeitet wird.

② Die Jodwasserstoffsynthese aus Wasserstoff und gasförmigem Jod ist exotherm. Wie läßt sich daraus ableiten, daß die Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion stärker temperaturabhängig ist als die Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion?

③ Kann bei der Herstellung eines Esters die Ausbeute erhöht werden, indem die Konzentrationen beider Ausgangsstoffe im gleichen Verhältnis vergrößert werden?

④ Diamminsilber-Ionen $[Ag(NH_3)_2]^+$ dissoziieren in Lösung in 1. Stufe nach $[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftarrows [Ag(NH_3)]^+ + NH_3$. Wie ändert sich die Dissoziation beim Verdünnen beziehungsweise beim Einleiten von Ammoniak?

⑤ Voraussetzung für die katalytische Wirkung von Enzymen bei biochemischen Reaktionen ist die Bildung von Enzym-Substrat-Komplexen nach der allgemeinen Reaktion $E + S \rightleftarrows ES$. Prüfen Sie, ob sich die Stärke der Komplexbildung durch Verdünnen einer entsprechenden Lösung ändert!

⑥ Zeigen Sie an einem selbstgewählten Modellfall, daß bei einer Reaktion mit $\Delta\nu = 0$ in der chemischen Gleichung eine Erhöhung der Gesamtkonzentration die Konzentrationsverhältnisse im Gleichgewicht nicht ändert!

⑦ Ermitteln Sie für die allgemeinen Beispiele die Ausgangskonzentrationen, die man für die Stoffe A beziehungsweise B wählen müßte, um die angegebenen Gleichgewichtskonzentrationen zu erhalten! Berechnen Sie die angegebenen Ausbeuten!

4. Verringerung der Konzentration eines Reaktionsproduktes

■ $A + B \rightleftarrows C + D \quad K = 1$

Konzentrationsverminderung von D — Gleichgewichtseinstellung

$$\frac{1 \cdot 1}{1 \cdot 1} = 1 \longrightarrow \frac{1 \cdot 0{,}1}{1 \cdot 1} < 1 \longrightarrow \frac{1{,}29 \cdot 0{,}39}{0{,}71 \cdot 0{,}71} = 1$$

Gleichgewicht — Gleichgewicht gestört — neues Gleichgewicht

$\eta = 50\%$ $\eta = 64{,}5\%$

Oftmals läßt sich aus einem chemischen Gleichgewicht ein Reaktionsprodukt durch Destillieren, Kondensieren, Ausfällen oder Komplexbildung entfernen. Die Ausbeute des anderen Reaktionsprodukts wird dann erhöht.

■ So ist eine vollständige Veresterung von Alkohol und Säure möglich, wenn das entstehende Wasser durch einen wasserentziehenden Stoff beziehungsweise Destillation entfernt wird (Experiment 11).

▶

Erhöhung der Ausbeute nach dem Massenwirkungsgesetz	
Ursache	**Bedingung**
Erhöhung der Temperatur $K(T_2) > K(T_1)$	$\Delta_R H > 0$
Erhöhung der Gesamtkonzentration bzw. des Druckes	K konst. $\Delta\nu < 0$
Überschuß eines Ausgangsstoffes	K konst.
Entzug eines Reaktionsproduktes	K konst.

Gasgleichgewichte

Bei der Gewinnung von Ammoniak, Schwefeltrioxid, Stickstoffdioxid, Methanol und bei vielen anderen volkswirtschaftlich wichtigen chemischen Verfahren sind alle reagierenden Stoffe gasförmig. Die chemischen Reaktionen führen zu Gasgleichgewichten, die sich durch Druckänderung beeinflussen lassen.

15 Massenwirkungsgesetz bei Gasgleichgewichten

Bei Gasgleichgewichten verwendet man häufig an Stelle der Konzentrationen c_i die Partialdrücke p_i. Der Index i bedeutet, daß sich der Partialdruck im Gegensatz zum Gesamtdruck immer auf einen bestimmten Stoff bezieht. Der Partialdruck

▼ **11** In einem Reagenzglas werden 3 ml Äthansäure, 3 ml Propanol und etwa 2 g wasserfreies Zinkchlorid (beziehungsweise etwa 5 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure) gemischt. Das Reagenzglas wird mit einem langen Glasrohr als Rückflußkühler versehen und das Gemisch 2 min zum schwachen Sieden gebracht. Es wird abgekühlt und mit 10 ml Wasser versetzt. Nach Schütteln scheidet sich der in Wasser wenig lösliche Ester ab. Zum Vergleich wird ein zweites Gemisch, dem vorher 2 ml Wasser zugesetzt wurden, ebenso behandelt.

eines Gases in einem Gasgemisch ist der Druck, den dieses Gas auf die Gefäßwände ausüben würde, wenn es allein vorhanden wäre. Aus der Summe der Partialdrücke ergibt sich der Gesamtdruck p des Gasgemisches:

$$p = p_A + p_B + \cdots + p_n .$$

Werden bei den Gasen im Gasgemisch ideale Eigenschaften vorausgesetzt, dann lassen sich die Partialdrücke über die allgemeine Zustandsgleichung des idealen Gases aus den Konzentrationen berechnen.

$$p_i \cdot V = n_i \cdot R_o \cdot T$$
$$p_i = c_i \cdot R_o \cdot T \qquad c_i = \frac{n_i}{V}$$

R_o ist die allgemeine Gaskonstante.
Für die allgemeine Reaktion

$$\nu_A\,A + \nu_B\,B \rightleftarrows \nu_C\,C + \nu_D\,D$$

lautet die Gleichung des Massenwirkungsgesetzes unter Verwendung der Partialdrücke

$$\frac{p_C^{\nu_C} \cdot p_D^{\nu_D}}{p_A^{\nu_A} \cdot p_B^{\nu_B}} = K_p .$$

■ Wasserstoff, Jod und Jodwasserstoff liegen bei höheren Temperaturen im gasförmigen Aggregatzustand vor. Für dieses Gasgleichgewicht

$$H_2 + I_2 \rightleftarrows 2\,HI$$

ergibt sich folgende Gleichung des Massenwirkungsgesetzes:

$$\frac{p^2_{HI}}{p_{H_2} \cdot p_{I_2}} = K_p .$$

▶ **Bei Gasgleichgewichten verwendet man in der Gleichung des Massenwirkungsgesetzes an Stelle der Konzentrationen die Partialdrücke. Die Gleichgewichtskonstante hat dann das Symbol K_p.**

Die Gleichgewichtskonstante K_p hat die Einheit $Pa^{\Delta\nu}$.
Ist bei einem Gasgleichgewicht die Änderung der Stöchiometriezahlen in der chemischen Gleichung $\Delta\nu = 0$, dann haben die Gleichgewichtskonstanten K_c und K_p die Einheit 1, und ihre Zahlenwerte sind einander gleich. In solchen Fällen können bei Gasgleichgewichten statt der Partialdrücke auch die Partialvolumen oder die Stoffmengen der einzelnen Stoffe in die Gleichung des Massenwirkungsgesetzes eingesetzt werden.
①②③④⑤

① Welche Bedingungen muß ein ideales Gas erfüllen?

② Welches Volumen nimmt 1 mol eines idealen Gases im Normzustand ein?

③ Wie läßt sich begründen, daß der Gesamtdruck gleich der Summe der Partialdrücke ist?

④ Gegeben sind für ein Stoffgemisch von Wasserstoff, Stickstoff und Ammoniak bei 200 °C:
Gesamtdruck: $p = 5 \cdot 10^5$ Pa
Volumen: $V = 60$ l
Partialdruck Stickstoff:
$p_{N_2} = 1{,}1 \cdot 10^5$ Pa
Partialdruck Wasserstoff:
$p_{H_2} = 3{,}3 \cdot 10^5$ Pa .
Wie groß sind die Konzentration und die Stoffmenge an Ammoniak?

⑤ Geben Sie die Gleichung des Massenwirkungsgesetzes für das Ammoniakgleichgewicht unter Verwendung von Partialdrücken an!

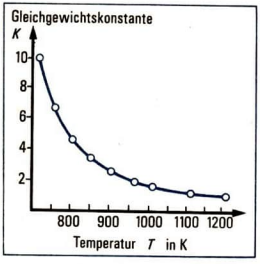


Abb. 16 Die Gleichgewichtskonstante K_p für das Konvertierungsgleichgewicht ist von der Temperatur abhängig.

16 Massenwirkungsgesetz und Konvertierungsgleichgewicht

Konvertierungsgleichgewicht

Bei der Vergasung kohlenstoffhaltiger Rohstoffe mit Luft und Wasserdampf entsteht ein Gasgemisch, das vor allem Kohlenmonoxid, Stickstoff und Wasserstoff enthält. Das Volumenverhältnis von Stickstoff zu Wasserstoff hängt dabei vom eingesetzten Volumenverhältnis Luft zu Wasserdampf ab. ①
Das Gasgemisch ist als Synthesegas zur Herstellung von Ammoniak und Methanol geeignet. Für die Herstellung von Methanol wird ein Stoffmengenverhältnis Kohlenmonoxid zu Wasserstoff von etwa 1:2 benötigt. Hingegen muß für die Herstellung von Ammoniak der Anteil von Kohlenmonoxid möglichst niedrig gehalten werden, da dieses den eingesetzten Katalysator unwirksam macht. Eine Herabsetzung des Kohlenmonoxidanteils wird durch Oxydation mit Wasserdampf an Eisenoxidkatalysatoren bei Temperaturen zwischen 300 °C und 500 °C erreicht.

$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2 \quad \Delta_R H = -41 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ ②}$$

Dieses Verfahren heißt Konvertierung[1]). Mit der Herabsetzung des Kohlenmonoxidanteils ist eine Erhöhung des Wasserstoffanteils verbunden, was für die Ammoniaksynthese ohnehin erforderlich ist. Aus der Abbildung 16 ist zu schließen, daß tiefe Temperaturen für die Entfernung von Kohlenmonoxid günstig sind. In den letzten Jahren ist es gelungen, Katalysatoren zu finden, die eine Tieftemperatur-Konvertierung gestatten. Dadurch konnte der Kohlenmonoxidgehalt bis auf 0,2% der Gesamtstoffmenge herabgesetzt und so eine kostspielige Nachreinigung des Synthesegases eingespart werden. Mit Hilfe der Gleichung des Massenwirkungsgesetzes und der bekannten Gleichgewichtskonstanten können für alle Reaktionsbedingungen in der Produktion die zu erwartenden Ergebnisse der Konvertierung berechnet werden. ③

Berechnung einer Ausgangsstoffmenge

Der Anteil von Kohlenmonoxid im Konvertierungsgleichgewicht kann durch die Menge des zugeführten Wasserdampfes reguliert werden. Für eine angestrebte Beseitigung von Kohlenmonoxid aus dem Gasgemisch kann der erforderliche Zusatz von Wasserdampf berechnet werden.

■ Ein Gasgemisch enthält 50 mol Kohlenmonoxid und 50 mol Wasserstoff. Bei einer Temperatur $T = 900$ K soll das Kohlenmonoxid durch Zusatz von Wasserdampf zu 90% entfernt werden. Welche Stoffmenge an Wasserdampf ist zuzusetzen? Die Gleichgewichtskonstante bei 900 K beträgt $K_p = 3$.

① Welche Reaktionsprodukte entstehen, wenn zur Vergasung der Kohle nur Luft oder nur Wasserdampf verwendet wird?

② Entwickeln Sie die Gleichung des Massenwirkungsgesetzes für das Konvertierungsgleichgewicht unter Verwendung von Partialdrücken!

③ Welches Volumen nehmen 330 mol Wasserdampf bei 900 K und $1 \cdot 10^5$ Pa ein, wenn ideale Eigenschaften des Wasserdampfes vorausgesetzt werden?

[1]) convertere (lat.) = umwandeln

Zur Lösung der Aufgabe dient die Schrittfolge (/ Tab. 8, S. 41).

Lösung:

1.	CO	$+ H_2O \rightleftarrows$	CO_2	$+H_2$
2.	50 mol	x mol	0 mol	50 mol
3.	45 mol	45 mol	45 mol	45 mol
4.	(50 — 45) mol	$(x - 45)$ mol	45 mol	(50 + 45) mol
	5 mol	$(x - 45)$ mol	45 mol	95 mol

5. $\frac{n_{CO_2} \cdot n_{H_2}}{n_{CO} \cdot n_{H_2O}} = K_p$

6. $\frac{45 \text{ mol} \cdot 95 \text{ mol}}{5 \text{ mol} \cdot (x - 45) \text{ mol}} = 3$

7. $x = 330$

Um das Kohlenmonoxid aus dem Gasgemisch von 50 mol Kohlenmonoxid und 50 mol Wasserstoff zu 90% zu entfernen, sind unter den gegebenen Bedingungen 330 mol Wasserdampf zuzusetzen. ④ ⑤

④ Unter welchen Bedingungen kann aus dem Synthesegas fast reiner Wasserstoff gewonnen werden?

⑤ Entnehmen Sie der Abbildung 16 die Gleichgewichtskonstante der Konvertierungsreaktion für 500 °C! Berechnen Sie die Wasserstoffmenge im Gleichgewicht für folgende Verhältnisse der Ausgangsstoffmengen von Kohlenmonoxid zu Wasserdampf (1:0,5, 1:1, 1:2, 1:3)! Stellen Sie das Ergebnis grafisch dar und erläutern Sie es!

17 Massenwirkungsgesetz und wichtige chemisch-technische Prozesse

Ammoniaksynthese

Die Verwirklichung der Ammoniaksynthese nach der chemischen Gleichung

$$N_2 + 3\,H_2 \rightleftarrows 2\,NH_3 \qquad \Delta_R H = -92{,}4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

war in der chemischen Industrie ein außerordentlich bedeutsamer Entwicklungsschritt. Die Ammoniaksynthese war das erste chemische Produktionsverfahren, bei dem die Forschungen zum Massenwirkungsgesetz eine entscheidende Rolle spielten. *W. Nernst* war es gelungen, die Gleichgewichtskonstante

$$K_p = \frac{p^2_{NH_3}}{p_{N_2} \cdot p^3_{H_2}}$$

für verschiedene Temperaturen aus thermodynamischen Energiegrößen vorauszuberechnen (Abb. 17). Gleichzeitig stattfindende zahlreiche Versuche zur Auffindung geeigneter Katalysatoren hatten ergeben, daß man oberhalb von 400 °C arbeiten mußte, um eine ausreichende Reaktionsgeschwindigkeit zu gewährleisten. Für diese Temperaturen hatte *Nernst* jedoch sehr kleine K_p-Werte berechnet ($K_p = 1{,}8 \cdot 10^{-14}\,Pa^{-2}$ bei 400 °C). Man erkannte, daß nur die Anwendung eines ungewöhnlich hohen Druckes eine befriedigende Ausbeute an Ammoniak ergeben konnte. Wird nämlich der Druck erhöht, vergrößern sich auch die Partialdrücke. Die Erhöhung der Partialdrücke wirkt sich im Nenner der Gleichung des

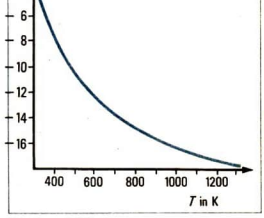


Abb. 17 Die Gleichgewichtskonstante K_p für das Ammoniakgleichgewicht ist von der Temperatur abhängig.

① Erläutern Sie die Reaktionsbedingungen für die Ammoniaksynthese!

② Wie werden die Ausgangsstoffe für die Ammoniaksynthese in der Technik gewonnen?

③ In welchen Großbetrieben der Deutschen Demokratischen Republik wird Ammoniak hergestellt? Wofür wird es verwendet?

Massenwirkungsgesetzes stärker aus, da die Summe der Exponenten größer ist als im Zähler. Der Wert der Gleichgewichtskonstanten ist jedoch weitgehend vom Druck unabhängig. Der Quotient kann seinen Wert nur dann beibehalten, wenn sich die Partialdrücke im Zähler stärker vergrößern als im Nenner. Dies bedeutet, daß sich bei hohem Druck verstärkt Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff bildet. Auf Grund dieser Erkenntnisse bemühten sich *F. Haber* und *C. Bosch* mit ihren Mitarbeitern zielstrebig, die großen technischen Schwierigkeiten einer Hochdrucksynthese zu bewältigen. Im Ergebnis dieser Bemühungen konnte 1913 erstmalig eine chemische Reaktion bei hohem Druck und hohen Temperaturen in technischem Maßstab betriebssicher durchgeführt werden. In der Folgezeit wurden zahlreiche andere chemische Reaktionen, bei denen es vom Massenwirkungsgesetz her begründet war, technisch als Hochdruckverfahren realisiert.

Die Ammoniaksynthese wird in der DDR bei etwa 20 M Pa und 500 °C realisiert. Das Reaktionsgemisch durchströmt in 1 ··· 2 min den Kontaktofen. In dieser Zeit wird die Einstellung des Gleichgewichts nicht ganz erreicht. Man erhält etwa 17% des Volumens Ammoniak. Die Restgase werden deshalb dem Kontaktofen erneut zugeführt. Gegenwärtig wird weiter intensiv an der Verbesserung der Katalysatoren geforscht, denn jede mögliche Senkung der Temperatur führt zu einem günstigeren Gleichgewicht und einer Einsparung von Energie. ① ② ③

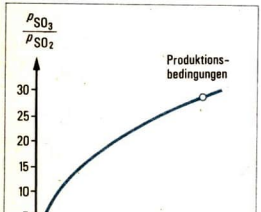


Abb. 18 Abhängigkeit des Quotienten aus den Partialdrücken von Schwefeltrioxid und Schwefeldioxid vom Partialdruck des Sauerstoffs bei 450 °C

Schwefeldioxid/Schwefeltrioxid-Gleichgewicht

Für die technische Herstellung von Schwefelsäure werden große Mengen Schwefeltrioxid benötigt. Dieses wird nach dem Kontaktverfahren durch Oxydation von Schwefeldioxid mit Luftsauerstoff gewonnen.

$$2\,SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,SO_3 \qquad \Delta_R H = -197\ kJ \cdot mol^{-1}$$

Die Reaktion wird mit Vanadin(V)-oxid als Katalysator bei etwa 450 °C und normalem Druck durchgeführt.

Die Gleichgewichtskonstante

$$K_p = \frac{p^2_{SO_3}}{p^2_{SO_2} \cdot p_{O_2}}$$

hat einen vergleichsweise großen und für die Schwefeltrioxidherstellung günstigen Wert ($K_p = 6{,}6 \cdot 10^{-2}\ Pa^{-1}$ bei 450 °C). Die Reaktionsbedingungen müssen so gestaltet werden, daß das wertvolle Schwefeldioxid möglichst weitgehend in Schwefeltrioxid umgesetzt wird. Aus dem Massenwirkungsgesetz folgt, daß dies durch Erhöhung des Sauerstoffpartialdrucks möglich ist (Abb. 18).

Man setzt deshalb einen Überschuß an Luft im Verhältnis von etwa 7,5 l Luft zu 1 l Schwefeldioxid ein und erreicht dadurch Ausbeuten an Schwefeltrioxid um 97%. ④ ⑤

Ökonomisch günstige Führung chemisch-technischer Prozesse

Mit der Gleichgewichtskonstanten läßt sich der Anteil von Ausgangsstoffen und Reaktionsprodukten im chemischen Gleichgewicht und damit die maximal mögliche Ausbeute an Reaktionsprodukten berechnen. So gelangt man zu einem Überblick, wie die maximale Ausbeute von der Temperatur, vom Druck, vom Überschuß eines Ausgangsstoffes beziehungsweise vom Entzug eines Reaktionsproduktes beeinflußt wird. Bei der Wahl der Reaktionsbedingungen, insbesondere der Temperatur, wird man sich aber auch davon leiten lassen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit genügend hoch ist.
In der Praxis wird man versuchen, sich der berechneten maximalen Ausbeute so weit als möglich anzunähern. Hierbei spielt das Auffinden wirksamer Katalysatoren die entscheidende Rolle.
Ist das chemische Gleichgewicht ungünstig oder wird es beim Durchlauf der Stoffe durch den Reaktor nicht erreicht, so wird häufig nach Abtrennung des erwünschten Reaktionsproduktes der Rest dem Reaktor erneut zugeführt.
Bei der Wahl der optimalen Reaktionsbedingungen müssen auch apparative Probleme sowie die Forderung nach sparsamem Umgang mit Energie und nach Reinhaltung von Luft und Abwässern berücksichtigt werden.
Es ist eine wichtige und interessante Aufgabe von Ökonomen, Chemikern und Verfahrenstechnikern, ein chemisches Verfahren so zu optimieren, daß ein möglichst großer volkswirtschaftlicher Nutzen erreicht wird. ⑥

18 Wiederholung und Übung

1. Entwickeln Sie die Gleichung des Massenwirkungsgesetzes für die Bildung von Äthansäureäthylester aus Äthanol und Äthansäure! Welche Einheit hat die Gleichgewichtskonstante K_c?
   Erläutern Sie den Einfluß von Konzentrationsänderungen auf die Konzentrationsverhältnisse im chemischen Gleichgewicht bei dieser Veresterung!

2. Bei der Methanolsynthese stellt sich folgendes chemisches Gleichgewicht ein:

   $$CO + 2\,H_2 \rightleftarrows CH_3OH\,.$$

   Das Synthesegas aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff muß im Stoffmengenverhältnis von 1:2,1 vorliegen. Zur Verfügung steht ein Gasgemisch mit dem Stoffmengenverhältnis 1:1. Berechnen Sie, ob ein Einsatz von 0,5 mol Wasserdampf für 1 mol Kohlenmonoxid ausreicht, um das benötigte Verhältnis durch Konvertieren zu erhalten! Die Gleichgewichtskonstante K_p beträgt 6.

④ Welches Stoffmengenverhältnis Sauerstoff: Schwefeldioxid entspricht dem Volumenverhältnis von 7,5 l Luft: 1 l Schwefeldioxid?

⑤ Ein Volumen von 1 l Schwefeldioxid wird zu 97% durch 7,5 l Luft zu Schwefeltrioxid oxydiert. Wie groß ist der Partialdruck des Sauerstoffs nach der Reaktion bei einem Gesamtdruck von $1{,}01 \cdot 10^5$ Pa?
Wie groß ist das Verhältnis der Partialdrücke von Schwefeltrioxid zu Schwefeldioxid, das diesem Sauerstoffpartialdruck entspricht (/ Abb. 18)?

⑥ Stellen Sie die Bedingungen zusammen, die bei der Optimierung eines chemisch-technischen Verfahrens zu berücksichtigen sind!

Löslichkeitsgleichgewichte

Bisher wurde das Massenwirkungsgesetz ausschließlich auf Gleichgewichte angewendet, die in **homogenen Systemen** vorlagen. Als homogen bezeichnet man ein System, wenn es aus nur einer Phase besteht. Unter **Phasen** versteht man Teile eines Systems, die durch Grenzflächen voneinander abgegrenzt sind.

Systeme, die aus mehreren Phasen bestehen, nennt man **heterogene Systeme.**

Homogen sind zum Beispiel immer Systeme, die ausschließlich aus gasförmigen Stoffen bestehen, unabhängig davon, wie viele gasförmige Stoffe das System enthält. Homogene Systeme sind auch Lösungen, unabhängig davon, wie viele Stoffe in dem Lösungsmittel gelöst sind. Dagegen ist ein Gemisch aus mehreren festen Stoffen immer heterogen. Auch ein System aus zwei miteinander nicht mischbaren Flüssigkeiten, wie Wasser und Trichlormethan, ist heterogen. Heterogene Systeme liegen ebenfalls beim Auflösen und Fällen von Salzen vor, wenn im System die Lösung des Salzes und festes Salz vorhanden sind.

Chemische Reaktionen führen in heterogenen Systemen oft zu einem chemischen Gleichgewicht. Das Massenwirkungsgesetz ist auf solche heterogene Gleichgewichte ebenfalls anwendbar. Das soll am Beispiel der Löslichkeitsgleichgewichte gezeigt werden.

19 Fällen und Auflösen von Salzen

▼ 12 Natriumsulfatlösung wird tropfenweise mit Bariumchloridlösung versetzt.

Tropft Bariumchloridlösung in eine Lösung, die Natriumsulfat enthält (Experiment 12), so fällt schwerlösliches Bariumsulfat aus, es bildet sich ein Niederschlag aus Bariumsulfat:

$$BaCl_2 + Na_2SO_4 \longrightarrow BaSO_4 + 2\,NaCl$$

Nach Beendigung der Fällung ist das System aber nicht zur Ruhe gekommen. Von der Oberfläche des Niederschlages gehen ständig Barium-Ionen und Sulfat-Ionen in Lösung, gleich viele Ionen werden aus der Lösung in die Oberfläche der Salzkristalle des Niederschlages eingebaut. Es liegt ein dynamisches Gleichgewicht vor (Abb. 19).

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftarrows BaSO_4$$

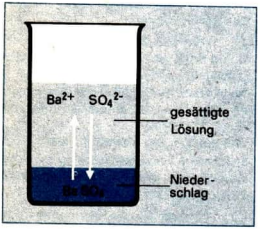


Abb. 19 Chemisches Gleichgewicht in einer gesättigten Lösung von Bariumsulfat mit Niederschlag

Dieses Gleichgewicht stellt sich auch ein, wenn eine Aufschlämmung von Bariumsulfat in Wasser so lange gerührt wird, bis von dem Bariumsulfat nichts mehr in Lösung geht. Dann hat sich eine gesättigte Lösung von Bariumsulfat in Wasser gebildet, in der auch noch als fester Stoff Bariumsulfat vorliegt.

Dieses Gleichgewicht wird als das **Löslichkeitsgleichgewicht** des Salzes bezeichnet.

$$\text{Salz (fest)} \underset{\text{Fällen}}{\overset{\text{Auflösen}}{\rightleftharpoons}} \text{Salz (gelöst)}$$

$$\text{Niederschlag} \rightleftharpoons \text{gesättigte Lösung}$$

Der Niederschlag und die darüber stehende gesättigte Lösung bilden ein heterogenes System.
Das Löslichkeitsgleichgewicht ist demnach ein heterogenes Gleichgewicht. ① ② ③

▶ **Zwischen der gesättigten Lösung eines Salzes und dem Niederschlag dieses Salzes besteht ein chemisches Gleichgewicht, das Löslichkeitsgleichgewicht.**

Das Auflösen eines Salzes verläuft meist endotherm, deshalb nimmt bei den meisten Salzen die Löslichkeit mit steigender Temperatur zu. Das Löslichkeitsgleichgewicht ist also temperaturabhängig.
Die unterschiedliche Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von Natriumchlorid und Kaliumchlorid in Wasser wird in der Kaliindustrie der DDR genutzt, um den Kaliumchloridanteil des geförderten Rohsalzes zu erhöhen. Dadurch steigt die Qualität des Kalidüngers.

20 Löslichkeitsprodukt

Mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes ist auch eine quantitative Erfassung der Löslichkeitsgleichgewichte möglich. Für das Löslichkeitsgleichgewicht des Salzes AB kann folgende chemische Gleichung angegeben werden:

$$\underset{\text{Niederschlag}}{\text{AB (fest)}} \rightleftharpoons \underset{\text{gesättigte Lösung}}{\text{A}^+ \text{ (gelöst)} + \text{B}^- \text{ (gelöst)}}.$$

Für die Sättigung der Lösung ist es unwesentlich, ob im System viel oder wenig Niederschlag vorhanden ist. Die Konzentration des Niederschlages AB braucht in der Gleichung des Massenwirkungsgesetzes nicht berücksichtigt werden. Die Gleichung des Massenwirkungsgesetzes für das Löslichkeitsgleichgewicht des Salzes AB lautet demnach:

$$c_{A^+} \cdot c_{B^-} = L_{AB}.$$

Die Gleichgewichtskonstante L hat die Bezeichnung **Löslichkeitsprodukt.** Das Löslichkeitsprodukt ist abhängig von der Temperatur.

Diese vereinfachte Ableitung des Löslichkeitsproduktes gilt nur für schwerlösliche Salze. Die Gleichgewichtskonstante L_{AB} ist also das Löslichkeitsprodukt des schwerlöslichen Salzes AB. Nur bei einem schwerlöslichen Salz ist die Konzentration der gesättigten Lösung so gering, daß die Ionen in der Lösung einander kaum beeinflussen und deshalb angenähert ideale Eigenschaften haben.

① Erläutern Sie die Begriffe Lösung, Lösungsmittel, Löslichkeit, ungesättigte Lösung, gesättigte Lösung, Niederschlag (ChiÜb)!

② Entwickeln Sie die chemischen Gleichungen in Ionenschreibweise für die Reaktionen, die beim Ausfällen von Chlorid-, Bromid- und Jodid-Ionen mit Silbernitratlösung sowie von Karbonat-Ionen mit Bariumhydroxidlösung ablaufen (ChiÜb)!

③ Nennen Sie Beispiele für homogene und heterogene chemische Gleichgewichte! Entwickeln Sie die chemischen Gleichungen für die entsprechenden chemischen Reaktionen!

Verallgemeinert ergibt sich für ein Salz der Zusammensetzung $A_{\nu_A}B_{\nu_B}$:

$$A_{\nu_A}B_{\nu_B}\,(\text{fest}) \rightleftarrows \nu_A\,A + \nu_B\,B$$

$$L_{A_{\nu_A}B_{\nu_B}} = c_A^{\nu_A} \cdot c_B^{\nu_B}\,.$$

Die Ladungen der Ionen werden nicht angegeben, da sie für das Löslichkeitsprodukt ohne Bedeutung sind.
Aus der allgemeinen Formulierung ist ersichtlich, daß das Löslichkeitsprodukt je nach der Zusammensetzung des Salzes verschiedene Einheiten hat (Tab. 9). ① ②

Tabelle 9 Löslichkeitsprodukte $L_{A_{\nu_A}B_{\nu_B}}$ bei der Temperatur $\vartheta = 20\,°C$

Salz	Formel	Löslichkeitsprodukt $L_{A_{\nu_A}B_{\nu_B}}$
Kaliumperchlorat	$KClO_4$	$1{,}1 \cdot 10^{-2}\ mol^2 \cdot l^{-2}$
Natriumhydrogenkarbonat	$NaHCO_3$	$1{,}3 \cdot 10^{-3}\ mol^2 \cdot l^{-2}$
Kalziumsulfat	$CaSO_4$	$6{,}1 \cdot 10^{-5}\ mol^2 \cdot l^{-2}$
Blei(II)-chlorid	$PbCl_2$	$1{,}8 \cdot 10^{-4}\ mol^3 \cdot l^{-3}$
Bariumsulfat	$BaSO_4$	$1{,}1 \cdot 10^{-10}\ mol^2 \cdot l^{-2}$
Silberchlorid	$AgCl$	$1{,}6 \cdot 10^{-10}\ mol^2 \cdot l^{-2}$
Silberbromid	$AgBr$	$6{,}3 \cdot 10^{-13}\ mol^2 \cdot l^{-2}$
Silberjodid	AgI	$1{,}0 \cdot 10^{-16}\ mol^2 \cdot l^{-2}$
Eisen(II)-sulfid	FeS	$3{,}7 \cdot 10^{-19}\ mol^2 \cdot l^{-2}$
Blei(II)-sulfid	PbS	$3{,}4 \cdot 10^{-28}\ mol^2 \cdot l^{-2}$
Kupfer(I)-sulfid	Cu_2S	$2{,}0 \cdot 10^{-47}\ mol^3 \cdot l^{-3}$
Wismut(III)-sulfid	Bi_2S_3	$1{,}6 \cdot 10^{-72}\ mol^5 \cdot l^{-5}$

① Entwickeln Sie die chemischen Gleichungen für die Löslichkeitsgleichgewichte und die Größengleichungen für die Löslichkeitsprodukte folgender Salze: Bariumkarbonat, Kalziumfluorid, Antimon(III)-sulfid! Geben Sie die Einheiten der entsprechenden Löslichkeitsprodukte an!

② Warum bleibt die Konzentration des festen Stoffes bei der Gleichung des Massenwirkungsgesetzes für heterogene Gleichgewichte unberücksichtigt?

③ Entwickeln Sie die Gleichung des Löslichkeitsprodukts für Natriumhydrogenkarbonat L_{NaHCO_3}! Berechnen Sie für eine 0,01 M Natriumhydrogenkarbonatlösung das Produkt $c_{Na^+} \cdot c_{HCO_3^-}$ und vergleichen Sie es mit dem Löslichkeitsprodukt L_{NaHCO_3}!

▶ **Die Gleichgewichtskonstante, die sich bei Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf das Löslichkeitsgleichgewicht eines schwerlöslichen Salzes ergibt, ist das Löslichkeitsprodukt dieses schwerlöslichen Salzes.**

Ist die Lösung eines schwerlöslichen Salzes ungesättigt, befindet sich das Salz nicht im Löslichkeitsgleichgewicht. Die Konzentrationen der Ionen des gelösten Salzes sind dann kleiner als in der gesättigten Lösung, und das Produkt aus den mit den Stöchiometriezahlen potenzierten Konzentrationen der Ionen $c_A^{\nu_A} \cdot c_B^{\nu_B}$ ist kleiner als das Löslichkeitsprodukt $L_{A_{\nu_A}B_{\nu_B}}$. ③

Wird in dieser ungesättigten Lösung die Konzentration eines Ions oder werden die Konzentrationen beider Ionen des gelösten Salzes erhöht, ist die Lösung dann gesättigt, wenn das Produkt $c_A^{\nu_A} \cdot c_B^{\nu_B}$ dem Löslichkeitsprodukt $L_{A_{\nu_A}B_{\nu_B}}$ entspricht.

Weiterer Zusatz von Ionen des gelösten Salzes führt zum Ausfällen des Salzes.

Wenn man das Massenwirkungsgesetz auf Lösungen anwendet, ist es besonders günstig, die Konzentration der Lösung als **Stoffmengenkonzentration** anzugeben.

▶ **Die Stoffmengenkonzentration des Stoffes i in einer Lösung ist der Quotient aus der Stoffmenge des gelösten Stoffes i und dem Volumen der Lösung.**

$$c_i = \frac{n_i}{V}$$

c_i Stoffmengenkonzentration des Stoffes i
n_i Stoffmenge des Stoffes i
V Volumen der Lösung

Eine Lösung der Stoffmengenkonzentration $c_i = 1\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ wird als einmolare Lösung bezeichnet. Die verkürzte Schreibweise für einmolare Chlorwasserstoffsäure lautet 1 M Chlorwasserstoffsäure.

■ Das Löslichkeitsprodukt von Bariumsulfat ist

$L_{BaSO_4} = 10^{-10}\ \text{mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$.

Bei Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zu einer 0,001 M Bariumchloridlösung beginnt die Fällung von Bariumsulfat dann, wenn die Stoffmengenkonzentration der Schwefelsäure den Wert von $10^{-7}\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ überschreitet. Es gilt:

$$c_{Ba^{2+}} \cdot c_{SO_4^{2-}} = L_{BaSO_4}$$

$$c_{SO_4^{2-}} = \frac{L_{BaSO_4}}{c_{Ba^{2+}}}$$

$$c_{SO_4^{2-}} = \frac{10^{-10}\ \text{mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}}{10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}}$$

$$c_{SO_4^{2-}} = 10^{-7}\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}.$$

Das Erreichen des Löslichkeitsproduktes ist die allgemeine Bedingung für das Ausfällen eines Salzes aus seiner Lösung. Im vorstehenden Beispiel wird deutlich, daß dabei in der Lösung die Konzentration der Kationen des Salzes nicht gleich der Konzentration der Anionen des Salzes sein muß. ④ ⑤

Das Löslichkeitsprodukt ermöglicht es, vielfältige Fällungsreaktionen in der Technik und in der analytischen Chemie auch quantitativ zu beherrschen. In vielen chemischen Systemen liegen Löslichkeits- und Säure-Base- oder Redoxgleichgewichte gleichzeitig vor. Die Berechnung solcher Systeme, zum Beispiel zum Zwecke der Optimierung, wird erst möglich, wenn auch das Löslichkeitsprodukt mit berücksichtigt wird.

④ Wie groß ist jeweils die Stoffmengenkonzentration der Silber-Ionen, die überschritten werden muß, damit aus folgenden Lösungen die Fällung des entsprechenden Silberhalogenids beginnt:
0,1 M Natriumchloridlösung; 0,01 M Natriumchloridlösung; 0,1 M Kaliumbromidlösung; 0,1 M Kaliumjodidlösung?

⑤ Fällt Silberchlorid aus, wenn gleiche Volumen von 0,0002 M Silbernitratlösung und 0,0002 M Chlorwasserstoffsäure vermischt werden? Beachten Sie, daß beim Vermischen von zwei gleichen Volumen die Ausgangskonzentrationen der Lösungen auf die Hälfte sinken!

21 Löslichkeitsprodukt und Löslichkeit

Die Konzentration eines gelösten Stoffes in seiner gesättigten Lösung wird als Löslichkeit dieses Stoffes in dem verwendeten Lösungsmittel bezeichnet. Die Löslichkeit ist meist temperaturabhängig.
Die Löslichkeit eines schwerlöslichen Salzes in reinem Wasser l_o, das heißt in Abwesenheit anderer gelöster Stoffe, läßt sich aus dem Löslichkeitsprodukt L des Salzes berechnen.

■ Wird zum Beispiel eine gesättigte Lösung von Bariumsulfat durch Aufschlämmen des Salzes in Wasser hergestellt, dann ist aus der chemischen Gleichung für das Löslichkeitsgleichgewicht

$$BaSO_4\ (fest) \rightleftarrows Ba^{2+} + SO_4^{2-}$$

ersichtlich, daß in der Lösung die Konzentration der Bariumlonen gleich der Konzentration der Sulfat-lonen sein muß:

$$c_{Ba^{2+}} = c_{SO_4^{2-}}$$

Unter Berücksichtigung dieses Sachverhalts gilt:

$$c_{Ba^{2+}} \cdot c_{SO_4^{2-}} = L_{BaSO_4}$$

$$c^2_{Ba^{2+}} = L_{BaSO_4}$$

$$c_{Ba^{2+}} = \sqrt{L_{BaSO_4}}\ .$$

Die Löslichkeit des Salzes Bariumsulfat in reinem Wasser, angegeben in mol · l^{-1}, ist gleich der Stoffmengenkonzentration der Barium-lonen oder der Stoffmengenkonzentration der Sulfat-lonen:

$$l_{oBaSO_4} = c_{Ba^{2+}} = c_{SO_4^{2-}}$$

$$l_{oBaSO_4} = \sqrt{L_{BaSO_4}}$$

Durch Einsetzen des Löslichkeitsproduktes von Bariumsulfat (↗ Tab. 9, S. 54) in die vorstehende Gleichung ergibt sich:

$$l_{oBaSO_4} = \sqrt{10^{-10}\ mol^2 \cdot l^{-2}}$$

$$l_{oBaSO_4} = 10^{-5}\ mol \cdot l^{-1}$$

Die Löslichkeit des Bariumsulfats beträgt bei einer Temperatur von $\vartheta = 20\ °C$ $l_o = 10^{-5}\ mol \cdot l^{-1}$. ①②③④

Das Ergebnis der vorstehenden Ableitung

$$l_{oAB} = \sqrt{L_{AB}}$$

gilt für alle Salze der Zusammensetzung AB. ⑤

▶ **Die Löslichkeit eines schwerlöslichen Salzes läßt sich aus dem Löslichkeitsprodukt dieses Salzes berechnen.**

Derartige Berechnungen haben vor allem Bedeutung bei der Entwicklung und Auswertung von bestimmten Verfahren der quantitativen chemischen Analyse.

---

① Die Löslichkeit von Bariumsulfat ist $l_o = 10^{-5}\ mol \cdot l^{-1}$. Wie groß ist die Löslichkeit von Bariumsulfat, ausgedrückt in mg · l^{-1}?

② Wie groß ist die Stoffmengenkonzentration der Silber-lonen in einer gesättigten Silberbromid-Lösung?

③ Welches Volumen Wasser wird benötigt, um 1 g Kalziumsulfat vollständig zu lösen?

④ Ein Niederschlag von Silberchlorid wird mit 400 ml destilliertem Wasser gewaschen. Welche Masse an Silberchlorid geht beim Waschen in Lösung?

⑤ Für die Berechnung der Löslichkeit von Silberchromat in Wasser aus dem Löslichkeitsprodukt gilt

$$l_{o\,Ag_2CrO_4} = \sqrt[3]{\frac{L_{Ag_2CrO_4}}{4}}\ .$$

Leiten Sie diese Gleichung ab! Gehen Sie dabei von der chemischen Gleichung für das Löslichkeitsgleichgewicht des Silberchromats aus!

⑥ Welche Möglichkeiten bestehen zur Trennung von Stoffen mit unterschiedlicher Löslichkeit?

22 Fraktionierte Fällung

Die Löslichkeitsprodukte von Bleisulfid und Bleichlorid unterscheiden sich deutlich voneinander (Tab. 9, S. 54). Auf dieser Grundlage lassen sich Sulfid- und Chlorid-Ionen durch Fällung mit Blei-Ionen trennen und nebeneinander nachweisen. Dieses Verfahren findet vor allem in der analytischen Chemie Anwendung und heißt **fraktionierte Fällung.** Wird zu einem Gemisch von Sulfid- und Chlorid-Ionen Bleinitratlösung zugetropft (Experiment 13), so fällt zuerst das schwerer lösliche Bleisulfid aus, da dessen Löslichkeitsprodukt praktisch schon bei Zusatz des ersten Tropfens der Bleinitratlösung überschritten ist. Da weiterhin zugesetzte Blei-Ionen für die Fällung des Bleisulfids verbraucht werden, steigt die Konzentration der Blei-Ionen in der Lösung trotz ständiger Zugabe nicht an.
Erst nach der Ausfällung des Bleisulfids führt weitere Zuführung von Blei-Ionen zur Erhöhung der Konzentration von Blei-Ionen in der Lösung. Dadurch wird dann auch das Löslichkeitsprodukt des Bleichlorids überschritten, und es beginnt auch dessen Ausfällung. Ⓑ
Zur Trennung muß vor Beginn der Fällung von Bleichlorid der vorher ausgefallene Niederschlag von Bleisulfid aus der Aufschlämmung abgetrennt werden.

23 Veränderung der Löslichkeit durch gleichionige Zusätze und durch Komplexbildung

Verringerung der Löslichkeit durch gleichionige Zusätze

In einer gesättigten Lösung von Kaliumperchlorat liegt folgendes Löslichkeitsgleichgewicht vor:

$$KClO_4\,(s) \rightleftarrows K^+ + ClO_4^-\,.$$

Werden zu dieser Lösung Kalium- oder Perchlorat-Ionen zugesetzt, fällt Kaliumperchlorat aus (Prinzip von Le Chatelier). Die Löslichkeit von Kaliumperchlorat wird durch den gleichionigen Zusatz herabgesetzt (Experimente 14 und 15). Die gleiche Erscheinung ist zu beobachten, wenn Kaliumperchlorat nicht in Wasser, sondern in einer Lösung aufgelöst wird, die bereits Kalium- oder Perchlorat-Ionen enthält.
Mit Hilfe des Löslichkeitsproduktes läßt sich die durch den gleichionigen Zusatz veränderte Löslichkeit l_1 des schwerlöslichen Salzes berechnen.

■ Wird Kaliumperchlorat zum Beispiel in einer Kaliumchloridlösung gelöst, also einer Lösung, die bereits Kalium-Ionen enthält, dann ist die Gleichgewichtskonzentration der Kalium-Ionen die Summe aus der Konzentration der Kaliumchloridlösung und der Konzentration des Kaliumperchlorats.

▼ **13** Gleiche Volumen 0,01 M Natriumsulfidlösung und 0,1 M Natriumchloridlösung sind miteinander zu vermischen. Zu diesem Stoffgemisch wird tropfenweise 0,1 M Bleinitratlösung gegeben. Der Niederschlag muß sich nach kräftigem Schütteln jeweils absetzen, bevor weitere Bleinitratlösung zugesetzt wird.

▼ **14** Gesättigte Kaliumperchloratlösung wird mit Perchlorsäurelösung versetzt.

▼ **15** Gesättigte Kaliumperchloratlösung wird mit 2 M Kaliumchloridlösung versetzt.

① Berechnen Sie die Löslichkeit von Bariumsulfat in reinem Wasser und in einer 0,2 M Schwefelsäure!

② Vergleichen Sie die Löslichkeit von Silberchlorid in reinem Wasser und in 0,01 M Silbernitratlösung!

③ Bei der Ausfällung von Kalziumsulfat wird so viel Schwefelsäure im Überschuß zugesetzt, daß deren Stoffmengenkonzentration in der Suspension $c = 0{,}1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ist.
Welche Stoffmengenkonzentration an Kalzium-Ionen liegt nach der Fällung vor?

④ Ein Niederschlag von Eisen(II)-sulfid wird einmal mit 50 ml Wasser, zum anderen mit 50 ml 1 M Natriumsulfidlösung gewaschen. Wie groß sind die jeweiligen Waschverluste an Eisen(II)-sulfid, angegeben in Gramm?

Da die Konzentration der Kalium-Ionen aus dem Kaliumperchlorat viel kleiner ist als die Konzentration der Kaliumlonen aus dem Kaliumchlorid, kann sie bei der Berechnung vernachlässigt werden. Die Konzentration der Perchloratlonen in der Lösung entspricht der Löslichkeit des Kaliumperchlorats l_1.
In das Löslichkeitsprodukt

$$c_{K^+} \cdot c_{ClO_4^-} = L_{KClO_4}$$

wird die Löslichkeit l_1 eingesetzt:

$$c_{K^+} \cdot l_1 = L_{KClO_4} .$$

Für die Berechnung der Löslichkeit von Kaliumperchlorat bei einem Überschuß von Kalium-Ionen gilt die Gleichung:

$$l_{1KClO_4} = \frac{L_{KClO_4}}{c_{K^+}} .$$

Ist die Stoffmengenkonzentration der Kaliumchloridlösung $c = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, beträgt die Löslichkeit von Kaliumperchlorat

$$l_{1KClO_4} = \frac{8{,}9 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}}{1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}}$$

$$l_{1KClO_4} = 8{,}9 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} .$$

In reinem Wasser ist die Löslichkeit größer:

$$l_{0KClO_4} = \sqrt{8{,}9 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}}$$

$$l_{0KClO_4} = 9{,}4 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} . \quad ① ②$$

▶ **Ein gleichioniger Zusatz erniedrigt die Löslichkeit eines schwerlöslichen Salzes.**

Um vorhandene Ionen möglichst vollständig auszufällen, ist deshalb das Fällungsreagens im Überschuß zuzusetzen. ③ Beim Waschen eines Niederschlags verringern sich die Verluste, die durch die Löslichkeit des Niederschlags im Waschwasser entstehen, wenn das Waschwasser einen gleichionigen Zusatz enthält. Ein Niederschlag von Bariumsulfat wird demnach nicht mit Wasser, sondern günstiger mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen. ④

Erhöhung der Löslichkeit durch Komplexbildung

Wird eine Ionenart aus dem Löslichkeitsgleichgewicht eines schwerlöslichen Salzes entfernt, zum Beispiel durch Komplexbildung, vergrößert sich die Löslichkeit dieses Salzes (Experimente 16 und 17).
Im Löslichkeitsgleichgewicht von Silberchlorid sind Silberlonen und Chlorid-Ionen enthalten:

$$AgCl\ (s) \rightleftarrows Ag^+ + Cl^- .$$

Bei Zusatz von Ammoniak (Experiment 16) bilden die Silberlonen Diamminsilber-Ionen:

▼ **16** Zu einer durch Fällung hergestellten Silberchloridsuspension wird Ammoniaklösung gegeben.

▼ **17** Zu wenig 0,001 M Silbernitratlösung ist konzentrierte Chlorwasserstoffsäure zu tropfen, bis sich der gebildete Niederschlag wieder auflöst.

$Ag^+ + 2\ NH_3 \rightleftarrows [Ag(NH_3)_2]^+$.

Silber-Ionen werden so aus dem Löslichkeitsgleichgewicht des Silberchlorids entfernt, die Löslichkeit des Silberchlorids steigt (Prinzip von Le Chatelier). Beim Zusatz von wenig Chlorwasserstoffsäure zu Silbernitratlösung (Experiment 17) fällt Silberchlorid aus:

$Ag^+ + Cl^- \rightleftarrows AgCl\ (s)$.

Wird das Fällungsreagens in geringem Überschuß zugesetzt, wirkt dieser als gleichionIger Zusatz löslichkeitserniedrigend, die Fällung wird verstärkt. Ein großer Überschuß an Chlorwasserstoffsäure löst das schwerlösliche Silberchlorid wieder auf, da sich bei höherer Konzentration der Chlorid-Ionen Dichloroargentat-Komplexe bilden, deren Salze leicht löslich sind:

$Ag^+ + 2\ Cl^- \rightleftarrows [AgCl_2]^-$.

Durch die Komplexbildung werden die Silber-Ionen aus dem Löslichkeitsgleichgewicht des Silberchlorids entfernt, das gesamte Silberchlorid löst sich auf (Prinzip von Le Chatelier).

▶ **Durch Komplexbildung wird die Löslichkeit vieler schwerlöslicher Salze erhöht.**

Dieser Sachverhalt wird zum Beispiel beim Fixieren eines fotografischen Filmes nach seiner Entwicklung oder beim Aufschluß von Erzen und Mineralien, zum Beispiel Bauxit, genutzt. Beim Nachweis von Ionen durch Ausfällung ist es meist so, daß andere in der Lösung ebenfalls vorliegende Ionen die Nachweisreaktion stören, da sie auch einen Niederschlag ergeben. Diese Störungen können oft dadurch ausgeschaltet werden, daß die störenden Ionen durch Zusatz eines geeigneten Reagens in einen löslichen Komplex überführt werden. Bei Zugabe des Fällungsreagens fallen sie dann nicht aus.

Die reinigende Wirkung vieler im Haushalt verwendeter Putzmittel für Metalle beruht meist darauf, daß sie die oberflächliche Oxidschicht unter Bildung von Komplexen lösen.

Säure-Base-Gleichgewichte in wäßrigen Lösungen

Sehr viele chemische Reaktionen verlaufen – sowohl in der Natur als auch in der Technik – in wäßrigen Systemen.

Wasser ist das wichtigste und zugleich das billigste Lösungsmittel. Die Chemie in wäßriger Lösung hat deshalb erhebliche Bedeutung. Wäßrige Lösungen sind homogene Systeme. Die vielfältigen chemischen Zusammenhänge, die in einer wäßrigen Lösung existieren, sind am Beispiel der Säure-Base-Gleichgewichte besonders gut überschaubar, gelten aber im Prinzip auch für andere chemische Gleichgewichte.

24 Reaktionen mit Protonenübergang

Nach der Säure-Base-Theorie von *Arrhenius* sind Säuren Verbindungen, deren wäßrige Lösungen Wasserstoff-Ionen enthalten. In wäßrigen Lösungen von Basen kommen Hydroxid-Ionen vor (LB 8).
Nach dieser Theorie dissoziiert die Säure Chlorwasserstoff beim Auflösen in Wasser in Wasserstoff-Ionen und in Chlorid-Ionen.

$$HCl \rightleftarrows H^+ + Cl^-.$$

Diese Darstellung ist vereinfacht und gibt das Wesen der ablaufenden chemischen Reaktion beim Auflösen von Chlorwasserstoff in Wasser nur unvollkommen wieder. Die positiv geladenen und extrem kleinen Protonen sind chemisch so aktiv, daß sie nur unter außergewöhnlichen Bedingungen als Teilchen frei existieren. In Stoffen oder in Lösungen sind sie nie frei, sondern immer an andere Teilchen gebunden, in wäßriger Lösung an Wassermoleküle.



$$H_2O + H^+ \longrightarrow H_3O^+$$

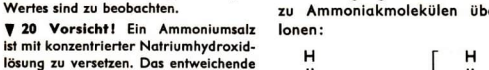
Die H_3O^+-Ionen heißen Hydronium-Ionen. Die chemische Reaktion, die beim Lösen von Chlorwasserstoff in Wasser abläuft, ist demnach der Übergang von Protonen von Chlorwasserstoffmolekülen zu Wassermolekülen, also eine Reaktion mit Protonenübergang:

$$HCl + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Cl^-.$$

Die Hydronium-Ionen bewirken, daß die Lösung sauer ist (Experiment 18).
①
Die Dissoziation des Chlorwasserstoffs ist dem Wesen nach dieselbe chemische Reaktion, die beim Lösen von Ammoniak in Wasser abläuft:

$$NH_3 + H_2O \longrightarrow NH_4^+ + OH^-.$$

Diese chemische Reaktion ist ebenfalls eine Reaktion mit Protonenübergang. Von den Wassermolekülen gehen Protonen zu Ammoniakmolekülen über, es entstehen Ammonium-Ionen:



$$NH_3 + H^+ \longrightarrow NH_4^+.$$

Die Hydroxid-Ionen, die aus den Wassermolekülen durch Protonenabgabe entstanden sind, bewirken, daß die Lösung basisch ist (Experiment 18).

▼ 18 Die Reaktion von Chlorwasserstoffsäure beziehungsweise Ammoniaklösung gegenüber Indikatoren ist durch Zutropfen einer Indikatorlösung zu untersuchen.

▼ 19 In Wasser, das jeweils einen geeigneten Indikator enthält, werden Äthansäure, Ammoniumchlorid beziehungsweise Natriumazetat gelöst. Die eintretenden Veränderungen des *p*H-Wertes sind zu beobachten.

▼ 20 Vorsicht! Ein Ammoniumsalz ist mit konzentrierter Natriumhydroxidlösung zu versetzen. Das entweichende Gas wird mit feuchtem Indikatorpapier und mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure geprüft.

▼ 21 Ein Karbonat ist mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure zu versetzen. Das entstehende Gas wird mit Bariumhydroxidlösung untersucht.

Auch bei organischen Säuren, wie Äthansäure, laufen beim Lösen in Wasser Reaktionen mit Protonenübergang ab (Experiment 19):

$$CH_3COOH + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + CH_3COO^- .$$

Wird das Salz Ammoniumchlorid in Wasser gelöst, ist die entstandene Lösung ebenfalls sauer (Experiment 19). In dieser Lösung müssen also Hydronium-Ionen sein. Diese Reaktion ist ebenfalls eine Reaktion mit Protonenübergang:

$$NH_4^+ + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + NH_3 .$$

Beim Auflösen von Natriumazetat in Wasser entsteht eine basische Lösung (Experiment 19). In der Lösung müssen also Hydroxid-Ionen sein. Durch Anwendung der Ionenschreibweise wird erkennbar, daß hier eine Reaktion mit Protonenübergang abgelaufen ist:

$$CH_3COO^- + H_2O \longrightarrow CH_3COOH + OH^- .$$

Bei der Neutralisation von Chlorwasserstoffsäure mit Natriumhydroxidlösung reagieren Hydronium-Ionen mit den Hydroxid-Ionen unter Bildung von Wassermolekülen:

$$H_3O^+ + OH^- \longrightarrow 2\,H_2O .$$

Die Neutralisation ist also ebenfalls eine Reaktion mit Protonenübergang. ② ③

Der Nachweis von Ammoniumsalzen mit Natriumhydroxidlösung unter Bildung von gasförmigem Ammoniak beruht auch auf einer Reaktion mit Protonenübergang (Experiment 20), ebenso die Bildung von Kohlendioxid aus Karbonaten durch Säuren (Experiment 21). ④ ⑤

Selbst die Reaktion zwischen Ammoniakgas und Chlorwasserstoffgas (Experiment 20) unter Bildung des Salzes Ammoniumchlorid ist eine Reaktion mit Protonenübergang, denn im Ionen-Kristall des gebildeten Ammoniumchlorids sind Chlorid-Ionen und Ammonium-Ionen enthalten.

Alle diese scheinbar so verschiedenartigen Reaktionen sind ihrem Wesen nach völlig gleich. In jedem Fall besteht die chemische Reaktion darin, daß ein Teilchen ein Proton abgibt und ein anderes Teilchen das Proton aufnimmt. Es handelt sich immer um Reaktionen mit Protonenübergang. Viele chemische Reaktionen in natürlichen und technischen Systemen entsprechen dieser Reaktionsart. ⑥

25 Säure-Base-Theorie nach Brönsted

Der dänische Chemiker *Johannes Nikolaus Brönsted* (1879 bis 1947) entwickelte im Jahre 1923 auf der Grundlage der Reaktion mit Protonenübergang eine neue Säure-Base-Theorie, die gegenüber der Theorie von *Arrhenius* einen bedeutsamen Fortschritt darstellt.

① Entwickeln Sie die chemischen Gleichungen für das Auflösen von Bromwasserstoff und Jodwasserstoff in Wasser!

② Vergleichen Sie die Neutralisation von Chlorwasserstoffsäure mit Natriumhydroxidlösung mit der Neutralisation von Salpetersäure mit Natriumhydroxidlösung!

③ Informieren Sie sich über den Nachweis von Ammoniak, Ammoniumsalzen, Kohlendioxid und Karbonaten (/ ChiÜb)!

④ Erläutern Sie die chemischen Reaktionen zum Nachweis von Ammonium-Ionen als Reaktionen mit Protonenübergang!

⑤ Welche chemischen Reaktionen laufen beim Nachweis von Karbonat-Ionen ab? Entwickeln Sie die chemischen Gleichungen in Ionenschreibweise unter Berücksichtigung von Hydronium-Ionen! Erklären Sie die entsprechenden chemischen Reaktionen als Reaktionen mit Protonenübergang!

⑥ Stellen Sie die chemischen Gleichungen der genannten Reaktionen zusammen und kennzeichnen Sie jeweils den Protonenübergang!

Nach *Brönsted* sind Teilchen, die Protonen abgeben, Säuren (Protonenspender, **Protonendonatoren**). Teilchen, die Protonen aufnehmen, werden als Basen (Protonenfänger, **Protonenakzeptoren**) bezeichnet. Der Protonenübergang stellt nach *Brönsted* das Wesen einer **Säure-Base-Reaktion** (Protolyse) dar. Die Reaktion mit Protonenübergang ist demnach mit der Säure-Base-Reaktion (nach *Brönsted*) identisch. Beispiele für Säuren sind Chlorwasserstoff, Ammonium-Ionen, Hydronium-Ionen, Äthansäure und Wasser.
Beispiele für Basen sind Ammoniak, Azetat-Ionen, Hydroxid-Ionen, Karbonat-Ionen und Wasser.
Wassermoleküle können sowohl Protonen abgeben (z. B. an Ammoniakmoleküle) als auch Protonen aufnehmen (z. B. von Chlorwasserstoffmolekülen):

$$\underset{\text{Säure}}{H_2O} + NH_3 \longrightarrow OH^- + NH_4^+$$

$$H_2O + \underset{\text{Base}}{HCl} \longrightarrow H_3O^+ + Cl^- .$$

In Abhängigkeit von den beteiligten Stoffen reagieren Wassermoleküle entweder wie Säuren oder wie Basen. Wassermoleküle sind deshalb **säure-base-amphoter**[1]**, sie sind Ampholyte.**
Sehr viele Teilchen haben säure-base-amphotere Eigenschaften, zum Beispiel Hydrogenkarbonat-Ionen HCO_3^-, Hydrogensulfat-Ionen HSO_4^-, Dihydrogenphosphat-Ionen $H_2PO_4^-$ und Hydrogenphosphat-Ionen HPO_4^{2-}. Wassermoleküle stellen als Ampholyte also durchaus keine Ausnahme dar.
Die Deutung der Säure-Base-Reaktion auf der Grundlage der Brönstedschen Säure-Base-Theorie entspricht in stärkerem Maße der objektiven Realität als deren Deutung auf der Grundlage der Säure-Base-Theorie von *Arrhenius*.
In der Chemie werden die Bezeichnungen Säure, Base oder Ampholyt sowohl den (submikroskopischen) Teilchen als auch den (makroskopischen) Stoffen, die aus Teilchen mit sauren, basischen oder säure-base-amphoteren Eigenschaften bestehen, zugeordnet.

▶ **Die Säure-Base-Reaktion (Protolyse) ist eine Reaktion mit Protonenübergang. Ein Teilchen reagiert als Säure, indem es Protonen abspaltet, und als Base, indem es Protonen anlagert. Säuren sind demnach Protonendonatoren, Basen Protonenakzeptoren.**
Teilchen, die sowohl Protonen abgeben als auch aufnehmen können, sind säure-base-amphoter. Sie werden als Ampholyte bezeichnet.
Protonendonatoren, Protonenakzeptoren und Ampholyte können Moleküle oder Ionen sein.
①②③

① Worin besteht nach *Brönsted* das Wesen der Säure-Base-Reaktion?

② Definieren Sie nach *Brönsted* Säuren, Basen, Ampholyte! Vergleichen Sie mit den entsprechenden Definitionen nach *Arrhenius*!

③ Ordnen Sie folgende Teilchen nach ihren sauren, basischen oder säure-base-amphoteren Eigenschaften: Schwefelsäure H_2SO_4, Hydrogensulfat-Ionen HSO_4^-, Sulfat-Ionen SO_4^{2-}, Phosphat-Ionen PO_4^{3-}, Bromwasserstoff HBr, Ammoniak NH_3, Äthansäure CH_3COOH, Salpetersäure HNO_3, Kohlensäure H_2CO_3, Hydrogenkarbonat-Ionen HCO_3^-, Karbonat-Ionen CO_3^{2-}, Wasser H_2O, Fluorwasserstoff HF, Jodid-Ionen I^-, Sulfid-Ionen S^{2-}!

[1]) amphoter (griechisch) = beides zugleich

26 Korrespondierende Säure-Base-Paare

Die saure Eigenschaft des Chlorwasserstoffmoleküls läßt sich durch folgende Gleichung wiedergeben:

$$HCl \rightleftharpoons Cl^- + H^+$$

Säure ⇌ Base + Proton

Protonendonator ⇌ Protonenakzeptor + Proton

Aus Chlorwasserstoffmolekülen entstehen durch Protonenabgabe Chlorid-Ionen. Umgekehrt bilden sich bei Aufnahme von Protonen durch Chlorid-Ionen die Chlorwasserstoffmoleküle. Eine Säure und eine Base, die in dieser Weise miteinander in funktionellem Zusammenhang stehen, sind ein **korrespondierendes Säure-Base-Paar.**

■ Das Chlorid-Ion ist die korrespondierende Base der Säure Chlorwasserstoffmolekül, das Chlorwasserstoffmolekül ist die korrespondierende Säure der Base Chlorid-Ion.

▶ **Durch Protonenabgabe entsteht aus einer Säure deren korrespondierende Base, durch Protonenaufnahme aus einer Base deren korrespondierende Säure.**

Freie Protonen können in Lösung nicht existieren. Die Abgabe des Protons durch das Chlorwasserstoffmolekül wird also erst möglich, wenn ein Teilchen (eine Base) da ist, das Protonen aufnehmen kann. In wäßriger Lösung sind oft die Moleküle des Lösungsmittels Wasser diese Base. Zur Formulierung des Protonenübergangs sind deshalb zwei Teilgleichungen erforderlich, die zur Gesamtgleichung zusammengefaßt werden können:

$HCl \rightleftharpoons H^+ + Cl^-$	1. korrespondierendes Säure-Base-Paar
$H^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+$	2. korrespondierendes Säure-Base-Paar
$HCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^-$	Säure-Base-Gleichgewicht

Es wird deutlich: Die Protonenabgabe ist zwangsläufig immer mit einer Protonenaufnahme gekoppelt. Protonenabgabe und Protonenaufnahme sind gegensätzliche Prozesse, die stets eine Einheit bilden. Eine Säure-Base-Reaktion kann nur ablaufen, wenn zwei korrespondierende Säure-Base-Paare anwesend sind.

Da die Protonenübertragung meist nicht vollständig erfolgt, stellt sich im allgemeinen ein chemisches Gleichgewicht ein, das **Säure-Base-Gleichgewicht (Protolyse-Gleichgewicht).**

Wegen der sehr niedrigen Aktivierungsenergie für den Protonenübergang stellen sich Säure-Base-Gleichgewichte sehr schnell ein. Bei Redoxgleichgewichten ist das oft nicht so.

▶ **Bedingung für den Ablauf einer Säure-Base-Reaktion (Protolyse) ist das Vorhandensein von zwei korrespondierenden Säure-Base-Paaren. Meist stellt sich ein Säure-Base-Gleichgewicht (Protolyse-Gleichgewicht) ein.**
①②③④

27 Vergleich von Säure-Base-Reaktionen mit Redoxreaktionen

Zwischen der Säure-Base-Reaktion nach *Brönsted* und der Redoxreaktion besteht Analogie.
Das Wesen der Säure-Base-Reaktion ist der Protonenübergang, das Wesen der Redoxreaktion der Elektronenübergang. Das Proton ist das kleinste Kation, das zudem keinerlei Atomhülle hat. Das Elektron ist das weitaus kleinste Anion, das außerdem keinen Atomkern besitzt. Diese außerordentlich geringe Größe und die daraus resultierende hohe Ladungsdichte sind die Ursachen für die hohe Reaktionsfähigkeit und auch dafür, daß sowohl Protonen als auch Elektronen in Lösung nicht frei existieren.
Protonenübergänge und Elektronenübergänge laufen bei vielen chemischen Reaktionen ab. Die Protonendonatoren sind die Säuren, die Elektronendonatoren die Reduktionsmittel. Die Protonenakzeptoren sind die Basen, die Elektronenakzeptoren die Oxydationsmittel.
Der funktionelle Zusammenhang zwischen der Säure und ihrer korrespondierenden Base

Säure $\rightleftarrows$ Base + Proton

liegt analog auch bei den Redoxreaktionen vor. Das Reduktionsmittel geht durch Elektronenabgabe in sein korrespondierendes Oxydationsmittel über, beide bilden ein korrespondierendes Redoxpaar:

Reduktionsmittel $\rightleftarrows$ Oxydationsmittel + Elektronen .

Wie bei Säure-Base-Reaktionen, für deren Ablauf die Anwesenheit von zwei korrespondierenden Säure-Base-Paaren Bedingung ist, müssen bei Redoxreaktionen zwei geeignete korrespondierende Redoxpaare vorhanden sein. ⑤

■ $3\,Ag \rightleftarrows 3\,Ag^+ + 3\,e^-$

1. korrespondierendes Redoxpaar

$4\,H^+ + NO_3^- + 3\,e^- \rightleftarrows NO + 2\,H_2O$

2. korrespondierendes Redoxpaar

$3\,Ag + 4\,H^+ + NO_3^- \rightleftarrows 3\,Ag^+ + NO + 2\,H_2O$

Redoxgleichgewicht

Da das zweite korrespondierende Redoxpaar dreiwertig ist, das erste dagegen nur einwertig, mußte beim ersten korre-

---

① Entwickeln Sie die chemischen Gleichungen für die korrespondierenden Säure-Base-Paare folgender Stoffe in wäßriger Lösung:
Salpetersäure HNO_3, Natriumkarbonat Na_2CO_3, Ammoniumnitrat NH_4NO_3, Kaliumazetat CH_3COOK, Fluorwasserstoff HF und Natriumphenolat C_6H_5ONa!

② Welche korrespondierende Säure beziehungsweise Base gehört jeweils zu folgenden Teilchen: Bromwasserstoffmolekül HBr, Methansäuremolekül HCOOH, Ammoniakmolekül NH_3, Aminobenzenmolekül $C_6H_5NH_2$, Schwefelsäuremolekül H_2SO_4, Kohlensäuremolekül H_2CO_3, Hydroxid-Ion OH^-, Chlorid-Ion Cl^-, Nitrat-Ion NO_3^-, Jodid-Ion I^-, Karbonat-Ion CO_3^{2-}, Phosphat-Ion PO_4^{3-}, Sulfid-Ion S^{2-}, Sulfat-Ion SO_4^{2-}, Äthansäuremolekül CH_3COOH?

③ Entwickeln Sie die chemischen Gleichungen in Ionenschreibweise für die Reaktion von Salpetersäure mit Kaliumhydroxidlösung sowie von Natriumchlorid mit Schwefelsäure!
Erklären Sie die chemischen Reaktionen als Säure-Base-Reaktionen!

④ Entwickeln Sie die chemischen Gleichungen für die nachstehenden korrespondierenden Säure-Base-Paare:

H_3O^+/H_2O	H_3PO_4/HPO_4^{2-}
HNO_3/NO_3^-	NH_4^+/NH_3
HSO_4^-/SO_4^{2-}	H_2O/OH^-
$H_3PO_4/H_2PO_4^-$	

spondierenden Redoxpaar die Stöchiometriezahl 3 eingesetzt werden.

Eine Säure ist einwertig, wenn je Teilchen ein Proton abgegeben, eine Base ist einwertig, wenn je Teilchen ein Proton aufgenommen werden kann.

Analog ist ein Reduktionsmittel einwertig, wenn je Teilchen ein Elektron abgegeben, ein Oxydationsmittel einwertig, wenn je Teilchen ein Elektron aufgenommen werden kann.

Mit den Symbolen S für Säure, B für Base, Redm für Reduktionsmittel und Oxm für Oxydationsmittel läßt sich dieser Sachverhalt wie folgt darstellen:

$$\begin{array}{l} S_1 \rightleftarrows B_1 + H^+ \\ B_2 + H^+ \rightleftarrows S_2 \end{array}$$

$$\overline{S_1 + B_2 \rightleftarrows B_1 + S_2}$$

$$\begin{array}{l} Redm_1 \rightleftarrows Oxm_1 + z_1 e^- \\ Oxm_2 + z_2 e^- \rightleftarrows Redm_2 \end{array}$$

$$\overline{z_2\,Redm_1 + z_1\,Oxm_2 \rightleftarrows z_2\,Oxm_1 + z_1\,Redm_2}$$

So wie es Teilchen gibt, die Protonen abgeben oder aufnehmen können, gibt es auch Teilchen, die Elektronen abgeben oder aufnehmen können. ⑥ ⑦

Die Analogie zwischen Säure-Base-Reaktionen und Redoxreaktionen gilt auch für quantitative Betrachtungen. Die Gleichungen für das Massenwirkungsgesetz sind bei Redoxgleichgewichten nur deshalb komplizierter, weil da auch elektrische Größen mit eingehen und von den verschiedenen korrespondierenden Redoxpaaren unterschiedlich viele Elektronen abgegeben beziehungsweise aufgenommen werden.

Die Merkmale von Säure-Base-Reaktionen und Redoxreaktionen sind nachstehend gegenübergestellt (Tab. 10).

⑤ Kupfer löst sich in Salpetersäure. Entwickeln Sie die chemischen Gleichungen für die Reaktion von Kupfer mit konzentrierter Salpetersäure und mit mäßig konzentrierter Salpetersäure (/ LB 10, S. 44)!

⑥ Vergleichen Sie die Säure-Base-Reaktion mit der Redoxreaktion an je einem Beispiel!

⑦ Entwickeln Sie die chemischen Gleichungen für die korrespondierenden Redoxpaare bei der Reaktion von Eisen(III)-chlorid mit Eisen unter Bildung von Eisen(II)-chlorid!

Tabelle 10 Vergleich von Säure-Base-Reaktionen mit Redoxreaktionen

Reaktion	Säure-Base-Reaktion	Redoxreaktion
Wesen der Reaktion	Protonenübergang	Elektronenübergang
Donatoren	Säuren S	Reduktionsmittel Redm
Akzeptoren	Basen B	Oxydationsmittel Oxm
Korrespondierende Paare	$S_1 \rightleftarrows B_1 + H^+$ $B_2 + H^+ \rightleftarrows S_2$	$Redm_1 \rightleftarrows Oxm_1 + z_1 e^-$ $Oxm_2 + z_2 e^- \rightleftarrows Redm_2$
Chemisches Gleichgewicht	$S_1 + B_2 \rightleftarrows B_1 + S_2$	$z_2\,Redm_1 + z_1\,Oxm_2 \rightleftarrows z_2\,Oxm_1 + z_1\,Redm_2$

28 Protolysegleichgewicht des Wassers

Reines Wasser hat eine geringe elektrolytische Leitfähigkeit (Experiment 22). Es muß deshalb frei bewegliche Ionen enthalten. Zur Bildung dieser Ionen kommt es durch eine Säure-Base-Reaktion des Wassers mit sich selbst:

$$H_2O + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^- \quad \Delta_R H = 57{,}4\ kJ \cdot mol^{-1}.$$

Bei dieser Säure-Base-Reaktion geht der Ampholyt Wasser in seine korrespondierende Säure Hydronium-Ion H_3O^+ und seine korrespondierende Base Hydroxid-Ion OH^- über. Diese Säure-Base-Reaktion mit sich selbst wird als **Autoprotolyse**[1]) bezeichnet. Diese Autoprotolyse ist für alle Ampholyte typisch. Es bildet sich dabei immer das **Autoprotolysegleichgewicht** des Ampholyten aus.
① ②

Im Autoprotolysegleichgewicht des Wassers sind die Konzentrationen der Hydronium-Ionen und der Hydroxid-Ionen sehr viel kleiner als die Konzentration der Wassermoleküle. Wenn durch Zusatz einer Säure oder einer Base die Konzentration der Hydronium-Ionen beziehungsweise Hydroxid-Ionen vervielfacht wird, bleibt wegen des großen Wasserüberschusses die Konzentration der Wassermoleküle praktisch konstant.

▶ **Beim Ablauf chemischer Reaktionen in verdünnten wäßrigen Lösungen kann die Konzentration des Lösungsmittels Wasser als praktisch konstant angesehen werden.**

Bei der Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf das Autoprotolysegleichgewicht des Wassers fällt deshalb die Konzentration des undissoziierten Wassers als Variable weg. Es ergibt sich folgende Formulierung: ③

$$c_{H_3O^+} \cdot c_{OH^-} = K_W.$$

Die Gleichgewichtskonstante K_W wird als das **Ionenprodukt des Wassers** bezeichnet.

▶ **Die Gleichgewichtskonstante für das Autoprotolysegleichgewicht des Wassers heißt Ionenprodukt des Wassers.**

$$c_{H_3O^+} \cdot c_{OH^-} = K_W$$

Das Ionenprodukt des Wassers hat für jede verdünnte wäßrige Lösung denselben Wert. Es ist aber, wie jede Gleichgewichtskonstante, von der Temperatur abhängig. Da die Autoprotolyse des Wassers endotherm verläuft, wächst das Ionenprodukt des Wassers mit steigender Temperatur (Tab. 11).

Aus der Reaktionsgleichung für die Autoprotolyse des Wassers geht hervor, daß in reinem Wasser die Konzentrationen der Hydronium-Ionen und der Hydroxid-Ionen gleich sind.

▼ **22** Die Leitfähigkeit von destilliertem Wasser ist zu prüfen.

[1]) auto (griechisch) = selbst

Tabelle 11 Temperaturabhängigkeit des Ionenprodukts des Wassers

Temperatur ϑ in °C	Ionenprodukt des Wassers K_W in $mol^2 \cdot l^{-2}$
0	$0{,}13 \cdot 10^{-14}$
22	$1{,}00 \cdot 10^{-14}$
100	$74{,}00 \cdot 10^{-14}$

Sie lassen sich aus dem Ionenprodukt des Wassers berechnen. Für die Temperatur $\vartheta = 22$ °C gilt:

$$c_{H_3O^+} \cdot c_{OH^-} = K_W$$

$$c_{H_3O^+} = c_{OH^-}$$

$$c^2_{H_3O^+} = K_W$$

$$c_{H_3O^+} = \sqrt{K_W}$$

$$c_{H_3O^+} = \sqrt{10^{-14}\ mol^2 \cdot l^{-2}}$$

$$c_{H_3O^+} = 10^{-7}\ mol \cdot l^{-1}$$

$$c_{OH^-} = 10^{-7}\ mol \cdot l^{-1}$$

In reinem Wasser ist bei einer Temperatur $\vartheta = 22$ °C sowohl die Konzentration der Hydronium-Ionen als auch die Konzentration der Hydroxid-Ionen $c = 10^{-7}\ mol \cdot l^{-1}$. ④ ⑤

In wäßrigen Lösungen, in denen außer dem Autoprotolysegleichgewicht des Wassers noch weitere Säure-Base-Gleichgewichte vorliegen, gilt die Bedingung $c_{H_3O^+} = c_{OH^-}$ natürlich nicht.

In solchen Lösungen kann die Konzentration der Hydroniumlonen größer oder kleiner als in reinem Wasser sein. Da das Ionenprodukt des Wassers K_W konstant ist, muß die Konzentration der Hydroxid-Ionen entsprechend kleiner oder größer als in reinem Wasser werden.

■ Die Konzentration der Hydronium-Ionen beträgt bei einer Temperatur von $\vartheta = 22$ °C in einer sauren Lösung $c_{H_3O^+} = 10^{-2}\ mol \cdot l^{-1}$. Wie groß ist die Konzentration der Hydroxidlonen c_{OH^-}?

Lösung:

$$c_{H_3O^+} \cdot c_{OH^-} = K_W$$

$$c_{OH^-} = \frac{K_W}{c_{H_3O^+}}$$

$$c_{OH^-} = \frac{10^{-14}\ mol^2 \cdot l^{-2}}{10^{-2}\ mol \cdot l^{-1}}$$

$$c_{OH^-} = 10^{-12}\ mol \cdot l^{-1}$$

Die Konzentration der Hydroxid-Ionen beträgt $c_{OH^-} = 10^{-12}\ mol \cdot l^{-1}$.
⑥ ⑦ ⑧

① Entwickeln Sie die chemischen Gleichungen für die Autoprotolysegleichgewichte folgender Ampholyte: Hydrogenkarbonat-Ionen HCO_3^-, Dihydrogenphosphat-Ionen $H_2PO_4^-$, Hydrogenphosphat-Ionen HPO_4^{2-}, Hydrogensulfat-Ionen HSO_4^-, Hydrogensulfid-Ionen HS^-!

② Die Reaktionsmöglichkeiten des Ampholyten Wasser sind durch seine Umsetzung mit Chlorwasserstoff, Ammoniak und seine Autoprotolyse charakterisiert. Erläutern Sie die dabei auftretenden Protolysegleichgewichte!

③ Weshalb darf bei der Formulierung des Massenwirkungsgesetzes für Gleichgewichte in verdünnter wäßriger Lösung die Konzentration des Wassers vernachlässigt werden?

④ Berechnen Sie die Anzahl der Hydronium-Ionen in 1 l Wasser bei einer Temperatur $\vartheta = 22$ °C!

⑤ Welche Masse Hydronium-Ionen beziehungsweise Hydroxid-Ionen ist bei einer Temperatur $\vartheta = 22$ °C in $1 \cdot 10^7$ l Wasser enthalten?

⑥ In einer Lösung ist bei der Temperatur $\vartheta = 22$ °C die Konzentration der Hydroxid-Ionen $c_{OH^-} = 10^{-3}\ mol \cdot l^{-1}$. Berechnen Sie die Konzentration der Hydronium-Ionen!

⑦ Berechnen Sie die Konzentrationen der Hydronium-Ionen und der Hydroxid-Ionen in 1 M Chlorwasserstoffsäure und $2 \cdot 10^{-2}$ M Chlorwasserstoffsäure bei der Temperatur $\vartheta = 22$ °C! Chlorwasserstoff hat sich mit Wasser vollständig umgesetzt.

⑧ Berechnen Sie die Konzentrationen der Hydroxid-Ionen und der Hydronium-Ionen in 1 M Natriumhydroxidlösung und $2 \cdot 10^{-2}$ M Natriumhydroxidlösung! Natriumhydroxid ist in Wasser vollständig dissoziiert.

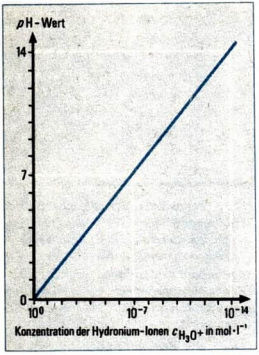


Abb. 20 Zusammenhang zwischen der Konzentration der Hydronium-Ionen und dem pH-Wert in einer wäßrigen Lösung

29 pH-Wert wäßriger Lösungen

Der Ablauf chemischer Reaktionen in wäßriger Lösung ist oft abhängig von der Konzentration der Hydronium-Ionen in der Lösung. Für biochemische Reaktionen erkannte das im Jahre 1909 der dänische Botaniker *Soeren Paul Lauritz Sörensen*. Er stellte außerdem fest, daß sich eine lineare Abhängigkeit verschiedener Größen vom Einfluß der Hydronium-Ionen ergibt, wenn nicht mit der Konzentration der Hydronium-Ionen, sondern mit dem dekadischen Logarithmus des Zahlenwertes für die Konzentration der Hydronium-Ionen gearbeitet wird. Den negativen dekadischen Logarithmus des Zahlenwertes für die Konzentration an Hydronium-Ionen nannte *Sörensen* den **pH-Wert** der Lösung.

▶ **Der pH-Wert einer wäßrigen Lösung ist der negative dekadische Logarithmus des Zahlenwertes für die Konzentration der Hydronium-Ionen in mol · l^{-1}.**

$$pH = -\lg \frac{c_{H_3O^+}}{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}}$$

Für die Temperatur von $\vartheta = 22$ °C gilt folgender Zusammenhang (Tab. 12).

Tabelle 12 Zusammenhang zwischen der Konzentration an Hydronium-Ionen und dem pH-Wert der Lösung

Konzentration der Hydronium-Ionen $c_{H_3O^+}$ in mol · l^{-1}	pH-Wert	Lösung
10^{-7}	7	neutral
$> 10^{-7}$	< 7	sauer
$< 10^{-7}$	> 7	basisch

Je größer die Konzentration der Hydronium-Ionen in einer Lösung ist, um so kleiner ist der pH-Wert, um so stärker sauer ist die Lösung (Abb. 20). ①

Für viele chemische Reaktionen ist der pH-Wert der Lösung eine wesentliche Reaktionsbedingung. Das trifft für die meisten Fällungsreaktionen zu. Karbonate fallen aus sauren Lösungen nicht aus, Sulfide lassen sich aus Gemischen durch Fällung bei verschiedenen pH-Werten abtrennen. Auch die Bildung von Komplexen setzt oft einen bestimmten pH-Wert der Lösung voraus. Häufig sind Redoxreaktionen mit Säure-Base-Reaktionen gekoppelt. In vielen Fällen wird die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen vom pH-Wert entscheidend mitbestimmt.

②

Nicht anders ist es in der Natur. Das Gedeihen von Pflanzen hängt von einem bestimmten pH-Wert des Bodens ab. In der Landwirtschaft muß deshalb die Bodenreaktion optimiert werden. Kartoffeln und Lupinen benötigen zum Beispiel

schwach saure Böden, Luzerne neutrale bis schwach basische Böden. Beim Ausbringen von Mineraldünger verändert sich häufig der pH-Wert des Bodens, saure Böden werden zum Beispiel durch Streuen von Kalk neutralisiert. Auch die Mikroorganismen des Bodens hängen von dessen pH-Wert ab. So kommen in sauren Böden bevorzugt Pilze, in neutralen und schwach basischen Böden aber fast nur Bakterien zur Entwicklung. ③ ④

Kohle und andere Energieträger enthalten meist Schwefelverbindungen. Beim Verbrennen entsteht in großen Mengen Schwefeldioxid. Schwefeldioxid ergibt mit Regenwasser schweflige Säure, die zum Versäuern des Bodens beiträgt. Durch die sauren Eigenschaften nach der Reaktion mit Wasser und die reduzierenden Eigenschaften ist Schwefeldioxid in Industrieländern der bedeutendste Schadstoff in der Luft.

① Was ist eine saure Lösung?

② Nennen Sie pH-Wert-abhängige Redoxreaktionen!

③ Nennen Sie Beispiele für die Abhängigkeit der Enzymtätigkeit vom pH-Wert der Lösung (/ LB Bio 11)!

④ Was sind basophile beziehungsweise azidophile Pflanzen? Was sind Säurezeiger beziehungsweise Kalkzeiger? (/ LB Bio 11)

30 Die Säurereaktion und die Basereaktion mit Wasser

Ändert sich beim Lösen eines Stoffes in Wasser der pH-Wert (Experiment 23), so ist das Lösen mit einer Säure-Base-Reaktion gekoppelt. Sinkt der pH-Wert der Lösung, haben Teilchen des gelösten Stoffes als Säure reagiert. Wächst der pH-Wert der Lösung, haben Teilchen des gelösten Stoffes die Eigenschaft von Basen.

Säurereaktion mit Wasser:

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + CH_3COO^-$$

Basereaktion mit Wasser:

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows OH^- + HCO_3^-$$

Bei der **Säurereaktion mit Wasser** bewirken die entstehenden Hydronium-Ionen das Sinken des pH-Wertes. Bei der **Basereaktion mit Wasser** werden Hydroxid-Ionen gebildet, deren Konzentration wächst also. Gleichzeitig muß die Konzentration der Hydronium-Ionen sinken. Der pH-Wert steigt demnach.

Die Reaktionen lassen sich bei Verwendung der Symbole HB für eine Säure und B für eine Base allgemein formulieren. Ionenladungen werden teilweise weggelassen.

Säurereaktion mit Wasser: $HB + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + B$

Basereaktion mit Wasser: $B + H_2O \rightleftarrows OH^- + HB$

Die Säurereaktion beziehungsweise die Basereaktion mit Wasser verläuft mehr oder weniger vollständig, es stellt sich jeweils ein Protolysegleichgewicht ein. Liegt das Gleichgewicht weit auf der Seite der Protolyseprodukte, wird die gelöste Säure beziehungsweise Base als stark bezeichnet, im umgekehrten Fall als schwach.

Eine quantitative Angabe für die Stärke einer Säure beziehungsweise Base ist möglich, wenn das Massenwirkungs-

▼ **23** Äthansäure beziehungsweise Natriumkarbonat werden in Wasser gelöst. Die pH-Werte der beiden Lösungen sind zu bestimmen.

gesetz auf das Protolysegleichgewicht angewendet wird. Dabei ist die Konzentration des Lösungsmittels Wasser wegen des Überschusses gegenüber den gelösten Stoffen als konstant zu betrachten und in der Gleichung des Massenwirkungsgesetzes zu vernachlässigen.

$$\frac{c_{H_3O^+} \cdot c_B}{c_{HB}} = K_S$$

$$\frac{c_{OH^-} \cdot c_{HB}}{c_B} = K_B$$

Diese Gleichgewichtskonstanten werden bei einer Säurereaktion mit Wasser als **Säurekonstante** K_S, bei einer Basereaktion mit Wasser als **Basekonstante** K_B bezeichnet.
Starke Säuren haben demnach eine große Säurekonstante, starke Basen eine große Basekonstante. Oft wird die Stärke von Säuren und Basen in Abhängigkeit von ihren Säurekonstanten beziehungsweise Basekonstanten wie folgt angegeben (Tab. 13).
① ② ③

Tabelle 13 Säurekonstanten und Basekonstanten von starken und schwachen Säuren und Basen

Säurekonstante K_S beziehungsweise Basekonstante K_B in mol · l^{-1}	Stärke der Säure beziehungsweise Base
> 1	sehr stark
$1 \cdots 1 \cdot 10^{-4,5}$	stark
$1 \cdot 10^{-4,5} \cdots 1 \cdot 10^{-9}$	mittelstark
$1 \cdot 10^{-9} \cdots 1 \cdot 10^{-14}$	schwach
$< 1 \cdot 10^{-14}$	sehr schwach

▶ **Die Gleichgewichtskonstante für das Gleichgewicht einer Säurereaktion mit Wasser ist die Säurekonstante K_S, die Gleichgewichtskonstante für eine Basereaktion mit Wasser die Basekonstante K_B. Die Stärke einer Säure wird durch die Säurekonstante K_S, die Stärke einer Base durch die Basekonstante K_B angegeben.**

Bei mehrwertigen Säuren werden die Protonen eines Teilchens meist nicht gleichzeitig, sondern nacheinander abgespalten. Die Protolyse verläuft also stufenweise. In wäßrigen Lösungen können deshalb mehrere Protolysegleichgewichte vorliegen. Völlig analog erfolgt die Aufnahme der Protonen bei mehrwertigen Basen ebenfalls meist stufenweise. ④ ⑤
In den nachfolgenden Tabellen sind einige Säuren und Basen nach ihrer Stärke zusammengestellt (Tab. 14 und Tab. 15).
Aus dem funktionellen Zusammenhang zwischen einer Säure und ihrer korrespondierenden Base

$$HB \rightleftarrows B + H^+$$

① Entwickeln Sie die chemische Gleichung für die Säurereaktion der Säuren Äthansäure und Ammonium-Ion mit Wasser! Stellen Sie die Gleichungen des Massenwirkungsgesetzes für die vorliegenden Protolysegleichgewichte auf!

② Entwickeln Sie die chemische Gleichung für die Basereaktion der Basen Ammoniak und Azetat-Ion mit Wasser! Stellen Sie die Gleichung des Massenwirkungsgesetzes für die vorliegenden Protolysegleichgewichte auf!

③ Ordnen Sie die aufgeführten Säuren und Basen in sehr starke, mittelstarke, schwache beziehungsweise sehr schwache Säuren und Basen (/ Tab. 14 und 15, S. 71)!

④ Entwickeln Sie die chemischen Gleichungen für die Protolysestufen der zweiwertigen Schwefelsäure und der zweiwertigen Kohlensäure!

⑤ Entwickeln Sie die chemischen Gleichungen für die Protolysestufen der dreiwertigen Orthophosphorsäure!
Erklären Sie unter Nutzung des Prinzips von Le Chatelier, in welcher Weise sich die Protolysegleichgewichte der Orthophosphorsäure verändern, wenn der Lösung Hydronium-Ionen zugesetzt werden!
Welche Teilchen liegen in einer stark sauren Lösung vor, welche Teilchen in einer stark basischen?

Tabelle 14 Säurekonstanten K_S einiger Säuren bei einer Temperatur $\vartheta = 22\,°C$

Säure	Formel	Säurekonstante K_S in mol · l^{-1}
Perchlorsäure	$HClO_4$	$1{,}0 \cdot 10^{10}$
Chlorwasserstoffsäure	HCl	$1{,}0 \cdot 10^{7}$
Schwefelsäure	H_2SO_4	$1{,}0 \cdot 10^{3}$
Salpetersäure	HNO_3	$2{,}1 \cdot 10^{1}$
Hydronium-Ionen	H_3O^+	$1{,}0 \cdot 10^{0}$
Hydrogensulfat-Ionen	HSO_4^-	$1{,}2 \cdot 10^{-2}$
Orthophosphorsäure	H_3PO_4	$7{,}5 \cdot 10^{-3}$
Hexaquaeisen(III)-Ionen	$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$	$6{,}0 \cdot 10^{-3}$
Fluorwasserstoffsäure	HF	$6{,}2 \cdot 10^{-4}$
Äthansäure	CH_3COOH	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$
Hexaquaaluminium-Ionen	$[Al(H_2O)_6]^{3+}$	$1{,}4 \cdot 10^{-5}$
Kohlensäure	H_2CO_3	$4{,}3 \cdot 10^{-7}$
Dihydrogenphosphat-Ionen	$H_2PO_4^-$	$6{,}2 \cdot 10^{-8}$
Ammonium-Ionen	NH_4^+	$5{,}6 \cdot 10^{-10}$
Hexaquazink-Ionen	$[Zn(H_2O)_6]^{2+}$	$2{,}5 \cdot 10^{-10}$
Phenol	C_6H_5OH	$1{,}3 \cdot 10^{-10}$
Hydrogenkarbonat-Ionen	HCO_3^-	$5{,}6 \cdot 10^{-11}$
Hydrogenphosphat-Ionen	HPO_4^{2-}	$2{,}2 \cdot 10^{-13}$
Wasser	H_2O	$1{,}0 \cdot 10^{-14}$

Tabelle 15 Basekonstanten K_B einiger Basen bei einer Temperatur $\vartheta = 22\,°C$

Base	Formel	Basekonstante K_B in mol · l^{-1}
Oxid-Ionen	O^{2-}	$1{,}0 \cdot 10^{10}$
Amid-Ionen	NH_2^-	$1{,}0 \cdot 10^{9}$
Hydroxid-Ionen	OH^-	$1{,}0 \cdot 10^{0}$
Phosphat-Ionen	PO_4^{3-}	$4{,}5 \cdot 10^{-2}$
Karbonat-Ionen	CO_3^{2-}	$1{,}8 \cdot 10^{-4}$
Ammoniak	NH_3	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$
Hydrogenphosphat-Ionen	HPO_4^{2-}	$1{,}6 \cdot 10^{-7}$
Hydrogenkarbonat-Ionen	HCO_3^-	$2{,}3 \cdot 10^{-8}$
Azetat-Ionen	CH_3COO^-	$5{,}6 \cdot 10^{-10}$
Anilin	$C_6H_5NH_2$	$3{,}8 \cdot 10^{-10}$
Dihydrogenphosphat-Ionen	$H_2PO_4^-$	$1{,}3 \cdot 10^{-12}$
Harnstoff	$CO(NH_2)_2$	$1{,}5 \cdot 10^{-14}$
Wasser	H_2O	$1{,}0 \cdot 10^{-14}$

geht hervor, daß eine sehr starke Säure mit einer sehr schwachen Base korrespondiert. Allgemein korrespondiert eine starke Säure mit einer schwachen Base, eine mittelstarke Säure mit einer mittelstarken Base. Die Möglichkeit zur Aufnahme eines Protons muß bei der Base zwangsläufig sehr klein sein, wenn die Möglichkeit zur Abgabe des Protons bei ihrer korrespondierenden Säure sehr groß ist. ⑥ ⑦ ⑧ ⑨

⑥ Ermitteln Sie für die Ampholyte Dihydrogenphosphat-Ion und Hydrogenphosphat-Ion die entsprechenden K_S-Werte und K_B-Werte (/ Tab. 14 und 15, S. 71)! Bei welchem der beiden Ampholyte sind die sauren Eigenschaften stärker ausgeprägt als die basischen Eigenschaften?

⑦ Reagieren die wäßrigen Lösungen von Natriumdihydrogenphosphat, Dinatriumhydrogenphosphat und Trinatriumphosphat sauer oder basisch?

⑧ Erläutern Sie an Hand des entsprechenden K_S-Wertes und K_B-Wertes (/ Tab. 14 und 15, S. 71) die sauren und basischen Eigenschaften des Ampholyten Wasser!

⑨ Weshalb kann ein Proton von einem Molekül leichter als von einem Anion abgespalten werden?

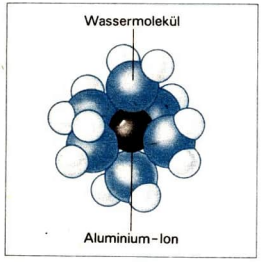


Abb. 21 Hydratisiertes Aluminium-Ion

① Entwickeln Sie die chemische Gleichung für die Oxydation von Magnesium durch Hydronium-Ionen, ermitteln Sie die Oxydationszahlen und erklären Sie diese Reaktion als Redoxreaktion!

② Weshalb ist die Lösung von Natriumchlorid in Wasser neutral, die von Eisen(III)-chlorid beziehungsweise von Zinkchlorid dagegen sauer (Experiment 26)?

③ Erklären Sie die Säurereaktion von hydratisierten Eisen(III)-Ionen und Zink-Ionen mit Wasser (Experiment 26)! Entwickeln Sie die chemischen Gleichungen für die Protolysegleichgewichte!

▼ **24** Aluminiumchlorid wird in Wasser gelöst. Der pH-Wert der Lösung ist zu ermitteln.

▼ **25** In einem Gasentwickler ist Aluminiumchloridlösung auf Magnesiumspäne zu tropfen. Das entstehende Gas wird aufgefangen und als Wasserstoff identifiziert.

▼ **26** Natriumchlorid, Eisen(III)-sulfat beziehungsweise Zinkchlorid werden in Wasser gelöst. Die pH-Werte der Lösungen sind zu bestimmen.

31 Hydratisierte Kationen als Säuren

Beim Auflösen von Aluminiumchlorid in Wasser sinkt der pH-Wert (Experiment 24). Es muß demnach eine Säurereaktion mit Wasser stattfinden. Aluminiumchlorid ist ein Salz, dissoziiert also in wäßriger Lösung vollständig. Dabei entstehen hydratisierte Aluminium-Ionen (Abb. 21) und hydratisierte Chlorid-Ionen:

$$AlCl_3 + n\,H_2O \rightleftarrows [Al(H_2O)_6]^{3+} + 3\,Cl^-\,(aq)^{1)}\,.$$

Die Chlorid-Ionen sind eine Base. Die Säurereaktion mit Wasser kann deshalb nur durch die hydratisierten Aluminium-Ionen hervorgerufen werden. Aluminium hat meist die Koordinationszahl 6, in der Lösung liegen also Hexaquaaluminium-Ionen vor. Die erste Protolysestufe dieser Säure ergibt folgendes Gleichgewicht:

$$[Al(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + [Al(H_2O)_5OH]^{2+}\,.$$

Die Säurestärke der Hexaquaaluminium-Ionen in der ersten Stufe $K_S = 1{,}4 \cdot 10^{-5}$ mol · l^{-1} entspricht etwa der Säurestärke der Äthansäure ($K_S = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$ mol · l^{-1}). Magnesium reagiert deshalb mit Aluminiumchloridlösung unter Wasserstoffentwicklung (Experiment 25). Diese Reaktion entspricht der Reaktion von Magnesium mit Chlorwasserstoffsäure. In beiden Fällen werden Magnesiumatome durch die Hydronium-Ionen zu Magnesium-Ionen oxydiert. Dabei erfolgt eine Reduktion von Hydronium-Ionen durch das Magnesium zu Wasserstoff: ①

$$\begin{aligned} [Al(H_2O)_6]^{3+} + H_2O &\rightleftarrows H_3O^+ + [Al(H_2O)_5OH]^{2+} \\ HCl + H_2O &\rightleftarrows H_3O^+ + Cl^- \\ Mg + 2\,H_3O^+ &\rightleftarrows Mg^{2+} + H_2 + 2\,H_2O\,. \end{aligned}$$

▶ **Hydratisierte Kationen können aus der Hydrathülle Protonen abspalten und deshalb eine Säurereaktion mit Wasser ergeben. Hydratisierte Kationen haben daher die Eigenschaften von Säuren.**

Die Säurestärke der hydratisierten Kationen wächst mit steigender Ionenladung und mit abnehmendem Radius der Kationen.

Die großen und nur einfach positiv geladenen Kationen der Elemente der ersten Hauptgruppe im Periodensystem der Elemente sind so schwach sauer, daß sie mit Wasser keine Säurereaktion (Experiment 26) eingehen. Auch schwache Basen ergeben keine Reaktion mit Wasser. So sind die korrespondierenden Basen der starken Säuren (z. B. Cl^-, NO_3^-) so schwach, daß sie aus Wassermolekülen keine Protonen abspalten können. ② ③

[1]) Durch aq wird eine unterschiedliche Anzahl von Wassermolekülen in der Hydrathülle angegeben.

32 Berechnung des pH-Wertes wäßriger Lösungen von sehr starken Säuren und Basen

Ist die gelöste Säure oder Base sehr stark und handelt es sich um eine verdünnte Lösung, dann verläuft die Protolyse praktisch vollständig, das Protolysegleichgewicht liegt völlig auf der Seite der Protolyseprodukte.

$$HB + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + B$$
$$B + H_2O \rightleftarrows OH^- + HB$$

Diese Aussage gilt für alle die Säuren und Basen, für die der Quotient

$\frac{K_S}{c_{HB}}$ beziehungsweise $\frac{K_B}{c_B} > 100$ ist.

Bei vollständiger Protolyse werden alle gelösten Säureteilchen beziehungsweise Baseteilchen in Hydronium-Ionen beziehungsweise Hydroxid-Ionen übergeführt. In der Lösung ist deshalb die Konzentration der Hydronium-Ionen beziehungsweise der Hydroxid-Ionen so groß wie die Ausgangskonzentration c^0 der gelösten sehr starken Säure beziehungsweise sehr starken Base. Die Hydronium-Ionen und Hydroxid-Ionen aus der Autoprotolyse des Wassers können vernachlässigt werden. Demnach gilt:

$$c_{H_3O^+} = c^\circ_{HB} \qquad c_{OH^-} = c^\circ_B \,.$$

In die Definitionsgleichung für den pH-Wert

$$pH = -\lg \frac{c_{H_3O^+}}{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}}$$

kann deshalb bei der Lösung einer sehr starken Säure an Stelle der Konzentration der Hydronium-Ionen direkt die Ausgangskonzentration der sehr starken Säure eingesetzt werden. Liegt eine Baselösung vor, ist die Konzentration der Hydroxid-Ionen in die Konzentration der Hydronium-Ionen umzurechnen.

$$c_{H_3O^+} = \frac{K_W}{c_{OH^-}}$$

■ Welchen pH-Wert hat eine Chlorwasserstoffsäure der Konzentration $c^\circ_{HCl} = 2 \cdot 10^{-1}$ mol · l^{-1}?

Lösung:

$$pH = -\lg \frac{c^\circ_{HCl}}{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}} \qquad pH = -0{,}3010 + 1$$

$$pH = -\lg 2 \cdot 10^{-1} \qquad pH = 0{,}6990$$

$$pH = -\lg 2 - \lg 10^{-1} \qquad pH \approx 0{,}7$$

Der pH-Wert der Lösung beträgt $pH = 0{,}7$.

■ Welchen pH-Wert hat eine Natriumhydroxidlösung der Konzentration $c^{\circ}_{NaOH} = 0{,}02\ mol \cdot l^{-1}$?

Lösung:

$$c_{OH^-} = c^{\circ}_{NaOH}$$

$$c_{OH^-} = 0{,}02\ mol \cdot l^{-1}$$

$$c_{H_3O^+} = \frac{K_W}{c_{OH^-}}$$

$$c_{H_3O^+} = \frac{10^{-14}\ mol^2 \cdot l^{-2}}{0{,}02\ mol \cdot l^{-1}}$$

$$c_{H_3O^+} = 5 \cdot 10^{-13}\ mol \cdot l^{-1}$$

$$pH = -\lg 5 \cdot 10^{-13}$$
$$pH = -\lg 5 - \lg 10^{-13}$$
$$pH = -0{,}699\,0 + 13$$
$$pH = 12{,}3010$$
$$pH \approx 12{,}3$$

Der pH-Wert der Lösung beträgt pH = 12,3.

■ Der pH-Wert einer wäßrigen Lösung ist pH = 10,3. Gesucht ist die Konzentration der Hydroxid-Ionen.

Lösung:

$$-\lg \frac{c_{H_3O^+}}{mol \cdot l^{-1}} = 10{,}3$$

$$\lg \frac{c_{H_3O^+}}{mol \cdot l^{-1}} = -10{,}3$$

$$\lg \frac{c_{H_3O^+}}{mol \cdot l^{-1}} = 0{,}7 - 11$$

$$\frac{c_{H_3O^+}}{mol \cdot l^{-1}} = 5{,}0 \cdot 10^{-11}$$

$$c_{OH^-} = \frac{10^{-14}\ mol^2 \cdot l^{-2}}{5{,}0 \cdot 10^{-11}\ mol \cdot l^{-1}}$$

$$c_{OH^-} = 2 \cdot 10^{-4}\ mol \cdot l^{-1}$$

Die Konzentration der Hydroxid-Ionen in dieser Lösung ist $c_{OH^-} = 2 \cdot 10^{-4}\ mol \cdot l^{-1}$.
① ② ③ ④ ⑤

▶ **In der verdünnten Lösung einer sehr starken Säure stimmt ihre Ausgangskonzentration c° mit der Konzentration der Hydronium-Ionen überein. In der verdünnten Lösung einer sehr starken Base ist ihre Ausgangskonzentration c° identisch mit der Konzentration der Hydroxid-Ionen. Aus den Ausgangskonzentrationen dieser Säuren und Basen läßt sich der pH-Wert unmittelbar berechnen.**

---

① Berechnen Sie die pH-Werte von 1 M, $2 \cdot 10^{-2}$ M, $4{,}75 \cdot 10^{-1}$ M Chlorwasserstoffsäure und Natriumhydroxidlösung!

② Die pH-Werte einiger Lösungen sind 2,5; 4,8; 8,2; 11,0; 14,0. Berechnen Sie für diese Lösungen die Konzentrationen der Hydronium-Ionen und der Hydroxid-Ionen!

③ Welche Konzentration muß die wäßrige Lösung einer sehr starken Säure haben, wenn der pH-Wert kleiner als Null sein soll?

④ Welche Konzentration muß die wäßrige Lösung einer sehr starken Base haben, wenn der pH-Wert größer als 14 sein soll?

⑤ Berechnen Sie die pH-Werte von 0,001 M Salpetersäure und 0,02 M Perchlorsäure!

33 Berechnung des pH-Wertes wäßriger Lösungen von starken bis schwachen Säuren und Basen

In wäßrigen Lösungen starker bis schwacher Säuren und Basen verläuft die Protolyse nicht vollständig. In der Lösung liegen die Säuren beziehungsweise Basen und deren Protolyseprodukte gleichzeitig vor.
Protolysegleichgewicht in der Säurelösung:

$$HB + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + B$$

Protolysegleichgewicht in der Baselösung:

$$B + H_2O \rightleftharpoons OH^- + HB$$

Die Gleichgewichtskonstanten sind für die Säurereaktion mit Wasser die Säurekonstante beziehungsweise für die Basereaktion mit Wasser die Basekonstante:

$$K_S = \frac{c_{H_3O^+} \cdot c_B}{c_{HB}} \qquad K_B = \frac{c_{OH^-} \cdot c_{HB}}{c_B}.$$

Aus den chemischen Gleichungen für die Protolysegleichgewichte geht hervor, daß in einer Säurelösung die Konzentrationen der Hydronium-Ionen und der korrespondierenden Base gleich sind, in einer Baselösung die Konzentrationen der Hydroxid-Ionen und der korrespondierenden Säure:

$$c_{H_3O^+} = c_B \qquad c_{OH^-} = c_{HB}.$$

Unter Berücksichtigung dieses Sachverhaltes gelten für die Säurekonstante und die Basekonstante folgende Gleichungen:

$$K_S = \frac{c^2_{H_3O^+}}{c_{HB}} \qquad K_B = \frac{c^2_{OH^-}}{c_B}.$$

Die Gleichgewichtskonzentration der Säure c_{HB} ergibt sich als Differenz aus der Ausgangskonzentration der Säure c°_{HB} und der Gleichgewichtskonzentration der Hydronium-Ionen, da für jedes verbrauchte Säureteilchen ein Hydronium-Ion entsteht:

$$c_{HB} = c^\circ_{HB} - c_{H_3O^+}.$$

Für die Gleichgewichtskonzentration der Base gilt analog:

$$c_B = c^\circ_B - c_{OH^-}.$$

Die Gleichungen für die Säurekonstante beziehungsweise Basekonstante lauten dann:

$$\frac{c^2_{H_3O^+}}{c^\circ_{HB} - c_{H_3O^+}} = K_S \qquad \frac{c^2_{OH^-}}{c^\circ_B - c_{OH^-}} = K_B.$$

Sind die Säurekonstante beziehungsweise die Basekonstante und die Ausgangskonzentration der Säure beziehungsweise der Base bekannt, lassen sich mit Hilfe dieser quadratischen

Gleichungen die pH-Werte von Säurelösungen beziehungsweise Baselösungen berechnen. ① ②

Eine exakte Lösung der quadratischen Gleichung ist nicht erforderlich, wenn der Quotient

$$\frac{K_S}{c^\circ_{HB}} \text{ beziehungsweise } \frac{K_B}{c^\circ_B} < 0{,}01 \text{ ist.}$$

Es handelt sich dann um Lösungen sehr schwacher bis mittelstarker Säuren beziehungsweise Basen sowie um Lösungen starker Säuren beziehungsweise Basen mit höherer Konzentration.

Bei solchen Lösungen verläuft die Protolyse so unvollständig, daß die Gleichgewichtskonzentration der Hydronium-Ionen beziehungsweise Hydroxid-Ionen sehr klein gegenüber der Ausgangskonzentration der Säure beziehungsweise Base ist:

$$c_{H_3O^+} \ll c^\circ_{HB} \qquad c_{OH^-} \ll c^\circ_B .$$

Diese Konzentrationen dürfen dann gegenüber den Ausgangskonzentrationen vernachlässigt werden. Es ergeben sich für die Gleichgewichtskonstanten K_S und K_B die vereinfachten Gleichungen:

$$\frac{c^2_{H_3O^+}}{c^\circ_{HB}} = K_S \qquad \frac{c^2_{OH^-}}{c^\circ_B} = K_B .$$

Die Konzentration der Hydronium-Ionen beziehungsweise der Hydroxid-Ionen beträgt dann:

$$c_{H_3O^+} = \sqrt{K_S \cdot c^\circ_{HB}} \qquad c_{OH^-} = \sqrt{K_B \cdot c^\circ_B} .$$

Die so erhaltenen Größen für die Konzentrationen der Hydronium-Ionen beziehungsweise Hydroxid-Ionen können in die entsprechenden pH-Werte umgerechnet werden. ③

■ Der pH-Wert einer 0,1 M Äthansäurelösung ist zu berechnen!

Die Säurekonstante für die Äthansäure beträgt $K_S = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$ mol · l^{-1}.

Lösung:

$$c_{H_3O^+} = \sqrt{K_S \cdot c^\circ_{HB}}$$

$$c_{H_3O^+} = \sqrt{1{,}8 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-1} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}}$$

$$c_{H_3O^+} = 1{,}34 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$pH = -\lg \frac{c_{H_3O^+}}{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}}$$

$$pH = 2{,}87$$

$$pH \approx 2{,}9$$

Der pH-Wert der 0,1 M Äthansäurelösung beträgt pH = 2,9.

---

① Der pH-Wert einer 0,1 M Chlorwasserstoffsäure ist pH = 1, eine 0,1 M Äthansäure hat einen pH-Wert von 2,9. Weshalb haben die Lösungen sehr starker und schwacher Säuren bei gleicher Konzentration verschiedene pH-Werte?

② Lösen Sie die quadratische Gleichung nach der Konzentration der Hydronium-Ionen auf!

③ Berechnen Sie die pH-Werte folgender Lösungen:
1 M, 0,01 M Äthansäure, 1 M, 0,01 M Ammoniak, 0,1 M Fluorwasserstoffsäure, 1 M Harnstofflösung, 0,2 M Kaliumhydroxidlösung, 0,08 M Natriumkarbonatlösung, 0,1 M Natriumamidlösung, 1 M Natriumhydrogensulfatlösung, 0,1 M Ammoniumchloridlösung, 0,5 M Natriumazetatlösung, 0,6 M Kaliumkarbonatlösung, 1 M Eisen(III)-chloridlösung, 1 M Trinatriumphosphatlösung, 0,01 M Zinksulfatlösung, 0,1 M Aluminiumchloridlösung!
Berücksichtigen Sie die Gleichgewichtskonstanten K_S beziehungsweise K_B (/ Tab. 14 und 15, S. 71)!

■ Der pH-Wert von 0,1 M Ammoniakwasser ist zu berechnen!
Die Basekonstante für Ammoniak beträgt
$K_B = 1{,}8 \cdot 10^{-5}\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

Lösung:

$$c_{OH^-} = \sqrt{K_B \cdot c_B^\circ}$$

$$c_{OH^-} = \sqrt{1{,}8 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-1}\ \text{mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}}$$

$$c_{OH^-} = 1{,}34 \cdot 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

Aus dem Ionenprodukt des Wassers

$$K_W = c_{H_3O^+} \cdot c_{OH^-}$$

ergibt sich:

$$c_{H_3O^+} = \frac{K_W}{c_{OH^-}}.$$

$$c_{H_3O^+} = \frac{10^{-14}\ \text{mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}}{1{,}34 \cdot 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}}$$

$$c_{H_3O^+} = 0{,}75 \cdot 10^{-11}\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$pH = -\lg \frac{c_{H_3O^+}}{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}}$$

$pH = 11{,}13 \quad pH \approx 11{,}1$

Der pH-Wert von 0,1 M Ammoniakwasser beträgt $pH = 11{,}1$.

■ Der pH-Wert einer 0,01 M Ammoniumchloridlösung ist zu berechnen!

Ammoniumchlorid dissoziiert in wäßriger Lösung vollständig.

$$NH_4Cl \rightleftarrows NH_4^+ + Cl^-$$

Chlorid-Ionen sind die korrespondierende Base der sehr starken Chlorwasserstoffsäure ($K_S = 10^7\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$), sie haben deshalb nur sehr schwach basische Eigenschaften ($K_B = 10^{-21}\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$) und geben mit Wasser keine Basereaktion. Der pH-Wert der Lösung wird ausschließlich durch die sauren Eigenschaften der Ammonium-Ionen bestimmt. Die Säurekonstante der Ammonium-Ionen ist $K_S = 5{,}6 \cdot 10^{-10}\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

Lösung:

$$c_{H_3O^+} = \sqrt{K_S \cdot c_{HB}^\circ}$$

$$c_{H_3O^+} = \sqrt{5{,}6 \cdot 10^{-10} \cdot 10^{-2}\ \text{mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}}$$

$$c_{H_3O^+} = 2{,}37 \cdot 10^{-6}\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$pH = -\lg \frac{c_{H_3O^+}}{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}}$$

$pH = 5{,}63$

$pH \approx 5{,}6$

Der pH-Wert einer 0,01 M Ammoniumchloridlösung beträgt $pH = 5{,}6$.

① Vergleichen Sie die Vorgänge beim Auflösen von Natriumchlorid und Chlorwasserstoff in Wasser!

② Erklären Sie unter Nutzung des Prinzips von Le Chatelier die Veränderung des Protolysegleichgewichts einer Säure bei Zusatz von Hydronium-Ionen beziehungsweise Hydroxid-Ionen!

③ Erklären Sie unter Nutzung des Prinzips von Le Chatelier die Pufferwirkung der Systeme Äthansäure/Natriumazetat und Ammoniak/Ammoniumchlorid bei Zusatz von Hydronium-Ionen beziehungsweise Hydroxid-Ionen!

■ Der pH-Wert einer 0,01 M Natriumazetatlösung ist zu berechnen!

Natriumazetat dissoziiert in wäßriger Lösung vollständig.

$$CH_3COONa \rightleftarrows Na^+ + CH_3COO^-$$

Natrium-Ionen sind als Alkalimetallkationen so schwach sauer, daß keine merkliche Säurereaktion mit Wasser abläuft. Der pH-Wert der Lösung wird ausschließlich von den basischen Eigenschaften der Azetat-Ionen bestimmt. Die Basekonstante der Azetat-Ionen ist $K_B = 5{,}6 \cdot 10^{-10}$ mol · l^{-1}.

Lösung:

$$c_{OH^-} = \sqrt{K_B \cdot c_B^\circ}$$

$$c_{OH^-} = \sqrt{5{,}6 \cdot 10^{-10} \cdot 10^{-2}\ \text{mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}}$$

$$c_{OH^-} = 2{,}37 \cdot 10^{-6}\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

Mit Hilfe des Ionenproduktes des Wassers läßt sich die Konzentration der Hydronium-Ionen berechnen:

$$c_{H_3O^+} = \frac{K_W}{c_{OH^-}}$$

$$c_{H_3O^+} = \frac{10^{-14}\ \text{mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}}{2{,}37 \cdot 10^{-6}\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}}$$

$$c_{H_3O^+} = 0{,}42 \cdot 10^{-8}\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$pH = -\lg \frac{c_{H_3O^+}}{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}}$$

$$pH = 8{,}38 \quad pH \approx 8{,}4$$

Der pH-Wert der 0,01 M Natriumazetatlösung beträgt $pH = 8{,}4$. ①

▶ **In Lösungen starker bis schwacher Säuren und Basen liegt das Protolysegleichgewicht nicht vollständig auf der Seite der Protolyseprodukte. Bei der Berechnung des pH-Wertes muß daher die Gleichgewichtskonstante K_S beziehungsweise K_B berücksichtigt werden.**

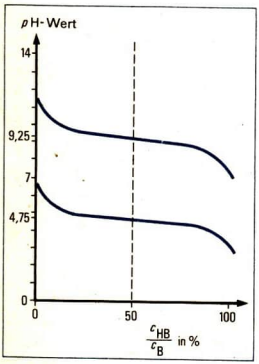


Abb. 22 Der pH-Wert einer Pufferlösung ist vom Verhältnis der Konzentrationen der Säure HB und der korrespondierenden Base B abhängig.

34 Pufferlösungen

Der pH-Wert des menschlichen arteriellen Blutplasmas beträgt $pH = 7{,}40 \pm 0{,}03$. Bereits ein Absinken des pH-Wertes auf $pH = 7{,}0$ ist über längere Dauer lebensbedrohlich. Durch den Stoffwechsel entstehen aber ständig Säuren (Kohlensäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Milchsäure) und Basen (z. B. Ammoniak), wodurch sich der pH-Wert des Blutplasmas erheblich verändern müßte. Schon im normalen Ruhestoffwechsel und viel mehr bei der Arbeit strömen täglich etwa 20 ··· 30 mol Säure in das Blut ein, die im wesentlichen zur

Niere und zur Lunge transportiert werden. Trotzdem bleibt der pH-Wert des Blutes nahezu konstant.

Systeme wie das Blut, deren pH-Wert trotz Zusatz von Säuren oder Basen annähernd konstant bleibt, gehören zu den **Puffersystemen.** Die Pufferung des Blutplasmas und der anderen Flüssigkeiten in lebenden Organismen ist das Ergebnis einer umfassenden Regulation. Besondere Bedeutung kommt im Blut dem korrespondierenden Säure-Base-Paar Kohlensäure/Hydrogenkarbonat-Ion zu. Daneben hat die Pufferwirkung der Eiweiße und des korrespondierenden Säure-Base-Paares Dihydrogenphosphat-Ion/Hydrogenphosphat-Ion erhebliche Bedeutung.

Im folgenden soll am einfachen Beispiel die Pufferwirkung korrespondierender Säure-Base-Paare erklärt werden.

Das Protolysegleichgewicht einer Säure in wäßriger Lösung

$$HB + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + B$$

wird bei Zusatz der korrespondierenden Base gestört, es stellt sich nach dem Prinzip von Le Chatelier unter Verbrauch von Hydronium-Ionen wieder ein, der pH-Wert der Lösung steigt (Experiment 27). Der pH-Wert verändert sich auch dann stark, wenn Hydronium-Ionen oder Hydroxid-Ionen zu Wasser zugesetzt werden (Experiment 27). Enthält die Lösung hingegen die Säure und ihre korrespondierende Base in etwa gleichen Konzentrationen, ändert sich der pH-Wert der Lösung bei Zugabe sehr starker Säure oder Base nur wenig (Experiment 27). ②

Werden der Lösung, für welche die Voraussetzung $c_{HB} \approx c_B$ gilt, Hydronium-Ionen zugesetzt, so reagieren diese mit der Base B unter Bildung der Säure HB und Wasser, bis sich das gestörte Gleichgewicht wieder eingestellt hat. Die zugesetzten Hydronium-Ionen werden also weitgehend weggefangen, der pH-Wert sinkt nur sehr geringfügig. Besteht der Zusatz aus Hydroxid-Ionen, neutralisieren diese im Gleichgewicht befindliche Hydronium-Ionen, die dadurch aus dem Gleichgewicht entfernt werden. Das so gestörte Gleichgewicht stellt sich durch weitere Protolyse der Säure HB wieder ein, wobei die weggefangenen Hydronium-Ionen im wesentlichen nachgeliefert werden. Der pH-Wert ändert sich also auch in diesem Fall nur sehr geringfügig (Abb. 22).

Für eine quantitative Betrachtung wäre das Massenwirkungsgesetz auf diese Puffersysteme anzuwenden. Deutlich würde dann, daß sich der pH-Wert von Pufferlösungen auch dann wenig ändert, wenn diese durch Zusatz von Wasser verdünnt werden.

▶ **In Lösungen, die eine Säure und ihre korrespondierende Base in etwa gleichen Konzentrationen enthalten, ändert sich bei Zusatz beliebiger Säuren oder Basen oder beim Verdünnen der pH-Wert nur sehr wenig. Diese Lösungen werden als Pufferlösungen bezeichnet.** ③

▼ 27 In das Reagenzglas 1 sind 4 ml Wasser, in die Reagenzgläser 2 und 3 je 2 ml 1 M Äthansäure einzutüllen (Abb. 23). In alle 3 Reagenzgläser sind je 2 Tropfen Bromphenolblaulösung zuzusetzen. In die Reagenzgläser 2 und 3 werden danach je 2 ml 1 M Natriumazetatlösung gegeben.

Die Lösungen in den Reagenzgläsern 1 und 2 sind mit je einem Tropfen 1 M Chlorwasserstoffsäure zu versetzen. In das Reagenzglas 1 werden zwei Tropfen 1 M Natriumhydroxidlösung gegeben, die Lösung in Reagenzglas 3 ist mit einem Tropfen 1 M Natriumhydroxidlösung zu versetzen. Die Änderungen der pH-Werte der Lösungen sind festzustellen. Anschließend werden die Lösungen in den Reagenzgläsern 2 und 3 weiter tropfenweise mit 1 M Chlorwasserstoffsäure beziehungsweise 1 M Natriumhydroxidlösung versetzt, bis der Indikator deutlich seine Färbung ändert.

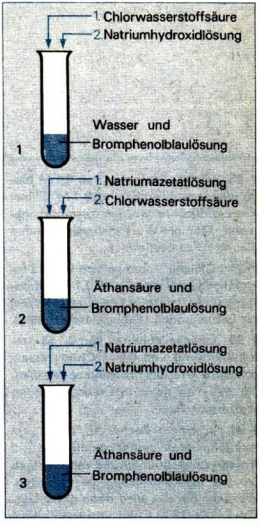


Abb. 23 Geräteanordnung zum Experiment 27

① Begründen Sie, weshalb durch Neutralisation von gleichen Volumen 1 M Chlorwasserstoffsäure und 1 M Natriumhydroxidlösung eine 0,5 M Natriumchloridlösung entsteht!

② Begründen Sie, weshalb die Neutralisation von Natriumhydroxidlösung mit Äthansäure eine Säure-Base-Reaktion ist!

③ Nennen Sie Beispiele für Neutralisationen bei chemisch-technischen Verfahren!

④ Wie reagieren Lösungen, die durch Neutralisation von Kalziumhydroxidlösung mit Perchlorsäure, von Kaliumhydroxidlösung mit Schwefelsäure, von Salpetersäure mit Ammoniaklösung entstehen?

35 Neutralisation

Wenn eine Säure mit einer Base reagiert, dann läuft eine Neutralisation ab. Für die Neutralisation einer Natriumhydroxidlösung mit Chlorwasserstoffsäure gilt folgende chemische Gleichung:

$$Na^+ + OH^- + H_3O^+ + Cl^- \rightleftarrows Na^+ + Cl^- + 2\,H_2O\,.$$

Aus der chemischen Gleichung in Ionenschreibweise ist ersichtlich, daß bei der Neutralisation Wasser aus Hydroniumlonen und Hydroxid-Ionen entsteht:

$$H_3O^+ + OH^- \rightleftarrows 2\,H_2O\,.$$

In wäßriger Lösung ist die Neutralisation die Umkehrung der Autoprotolyse des Wassers. Bei beiden Reaktionen stellt sich in der Lösung das Autoprotolysegleichgewicht des Wassers ein.

▶ **Die Neutralisation ist eine Säure-Base-Reaktion, bei der Hydronium-Ionen mit Hydroxid-Ionen unter Bildung von Wasser reagieren.**

Wird eine Natriumhydroxidlösung mit Chlorwasserstoffsäure neutralisiert, entsteht eine wäßrige Natriumchloridlösung. Die Natrium-Ionen und die Chlorid-Ionen geben mit Wasser keine Protolyse, im Ergebnis der Neutralisation liegt deshalb eine Lösung mit dem pH-Wert 7 vor (Experiment 28). ①
Bei der Neutralisation von Natriumhydroxidlösung mit Äthansäure entsteht eine wäßrige Lösung von Natriumazetat: ②

$$NaOH + CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COONa + H_2O\,.$$

Natriumazetat ist als Salz in Lösung vollständig dissoziiert. Mit den vorliegenden Azetat-Ionen läuft als Folgereaktion zur Neutralisation eine Basereaktion mit Wasser ab:

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftarrows OH^- + CH_3COOH\,.$$

Bei der Neutralisation von Natriumhydroxidlösung mit Äthansäure entsteht eine Lösung, die basisch ist (Experim. 29). Bei der Neutralisation einer Ammoniaklösung mit Chlorwasserstoffsäure wird eine wäßrige Ammoniumchloridlösung gebildet:

$$NH_3 + HCl \rightleftarrows NH_4Cl\,.$$

In der wäßrigen Ammoniumchloridlösung liegen Ammoniumlonen vor, die mit Wasser eine Säurereaktion ergeben:

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + NH_3\,.$$

Durch Neutralisation von Ammoniaklösung mit Chlorwasserstoffsäure entsteht eine Lösung, die sauer ist (Experiment 30). ③ ④

▶ **Die Neutralisation führt nur bei der Reaktion von Lösungen sehr starker Säuren und sehr starker Basen zu Salzlösungen, die neutral sind.**

▼ **28** Gleiche Volumen von 0,1 M Natriumhydroxidlösung und 0,1 M Chlorwasserstoffsäure werden zusammengegeben. Der pH-Wert der entstehenden Lösung ist zu bestimmen.

▼ **29** Gleiche Volumen von 0,1 M Natriumhydroxidlösung und 0,1 M Äthansäure sind zu vermischen. Der pH-Wert der entstehenden Lösung wird ermittelt.

▼ **30** Gleiche Volumen von 0,1 M Ammoniaklösung und 0,1 M Chlorwasserstoffsäure werden zusammengegeben. Der pH-Wert der entstehenden Lösung ist zu bestimmen.

▼ **31** In einem Becher ist etwa 1 ml verdünnte Natriumhydroxidlösung mit Wasser zu verdünnen und mit wenigen Tropfen Indikatorlösung zu versetzen. Aus einer Bürette wird dann unter Umschwenken 0,2 M Chlorwasserstoffsäure bis zum Farbumschlag hinzugegeben (/ Ch-SE, Experiment 12, S. 22).

36 Grundlagen der Neutralisationsanalyse

In der chemischen Technik ist ständig die Qualität von Ausgangsstoffen und Endprodukten zu überprüfen sowie der Produktionsablauf zu überwachen und zu regeln. Dazu werden oft chemische Analysen genutzt. Auch in der Forschung dienen chemische Analysen zur Gewinnung und Überprüfung von Forschungsergebnissen. Zur chemischen Analyse gehören die qualitative Analyse, die quantitative Analyse und die Strukturanalyse.

Mit Hilfe der **qualitativen Analyse** wird die Art eines Stoffes oder der Bestandteile eines Gemisches festgestellt.

Durch **quantitative Analyse** läßt sich der Anteil der verschiedenen Bestandteile in einem Gemisch quantitativ bestimmen.

Mittels der **Strukturanalyse** gewinnt man die Struktur eines Stoffes. Die **Maßanalyse** oder **Titration** ist ein klassisches Verfahren der quantitativen Analyse.

Bei einer maßanalytischen Bestimmung wird ein genau gemessener Teil der Analysenprobe gelöst. Die Lösung ist die Analysenlösung. Meist wird dann die Analysenlösung in einem Meßkolben auf ein genau bestimmtes Volumen gebracht. Für Parallelbestimmungen sind mit Hilfe einer Vollpipette aus dem Meßkolben gleiche Volumenteile zu entnehmen und in Titriergefäße zu überführen. Die pipettierten Volumenteile der Analysenlösung werden nach einer gegebenen Arbeitsvorschrift titriert (Abb. 24). Dabei muß aus einer Bürette so viel Maßlösung zur Analysenlösung zutropfen, bis der Endpunkt (Äquivalenzpunkt) der Reaktion erreicht ist.

Der **Äquivalenzpunkt** läßt sich durch Farbeffekte in der Lösung oder mit Hilfe elektrometrischer Verfahren erkennen (Experiment 31). Aus dem verbrauchten Volumen und der genau bekannten Konzentration der Maßlösung sowie dem vorgelegten Volumen der Analysenlösung ist die Konzentration der Analysenlösung zu ermitteln. Daraus kann die Stoffmenge oder die Masse des zu bestimmenden Bestandteiles berechnet werden.

▶ **Die Maßanalyse dient der Bestimmung der Konzentration von Lösungen oder der Bestimmung der Stoffmenge oder der Masse gelöster Stoffe aus demjenigen Volumen einer Lösung genau bekannter Konzentration, das zur quantitativen Umsetzung des gelösten Stoffes erforderlich ist.**

Für maßanalytische Bestimmungen sind Protolysereaktionen, Redoxreaktionen, Fällungsreaktionen oder Komplexbildungsreaktionen geeignet. Liegt der Bestimmung eine Säure-Base-Reaktion zugrunde, so wird diese Maßanalyse als **Neutralisationsanalyse** bezeichnet. Ist eine Base quantitativ zu bestimmen, muß als Maßlösung eine Säurelösung verwendet werden. Zur Ermittlung des Äquivalenzpunktes der Neutralisation wird der Lösung ein Farbindikator zugesetzt, dessen Farbe vom pH-Wert der Lösung abhängt. ⑤ ⑥ ⑦ ⑧

⑤ Erklären Sie, weshalb gleiche Volumen von Lösungen gleicher Konzentration zur vollständigen Reaktion notwendig sind!

⑥ Welche Masse Natriumhydroxid ist in 2 l einer 0,1 M Natriumhydroxidlösung enthalten?

⑦ Welche Masse Chlorwasserstoffgas ist in einem Volumen von 5 l einer 0,5 M Chlorwasserstoffsäure gelöst?

⑧ Welches Volumen 0,1 M Kaliumhydroxidlösung wird zur Neutralisation von 150 ml einer 0,1 M Chlorwasserstoffsäure benötigt?

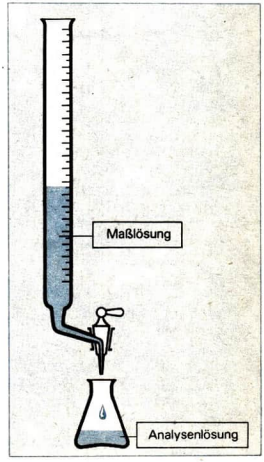


Abb. 24 Geräteanordnung zur Durchführung einer Neutralisationsanalyse

37 Auswertung einer Neutralisationsanalyse

Reagiert bei einer Neutralisationsanalyse eine einwertige Säure mit einer einwertigen Base, so ist bei vollständiger Umsetzung die Stoffmenge n_1 der in der Analysenlösung vorhandenen Säure oder Base gleich der Stoffmenge n_2 der in der Maßlösung vorliegenden Base beziehungsweise Säure:

$$n_1 = n_2 .$$

n_1 Stoffmenge der zu bestimmenden Säure oder Base
n_2 Stoffmenge der Säure oder Base im zur Titration verbrauchten Volumen der Maßlösung

▶ **Am Äquivalenzpunkt der Neutralisation ist die Stoffmenge der zu bestimmenden Säure (Base) gleich der Stoffmenge der in der verbrauchten Maßlösung enthaltenen Base (Säure).**

Nach der Definitionsgleichung für die Stoffmengenkonzentration

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

ist die Stoffmenge das Produkt aus der Stoffmengenkonzentration und dem Volumen der Lösung

$$n = c \cdot V .$$

Für den Äquivalenzpunkt der Neutralisation einer einwertigen Säure durch eine einwertige Base gilt dann

$$c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2 .$$

c_1 Stoffmengenkonzentration der Analysenlösung
c_2 Stoffmengenkonzentration der Maßlösung
V_1 Volumen der Analysenlösung
V_2 Volumen der zur Titration verbrauchten Maßlösung

Für die Stoffmengenkonzentration der Analysenlösung ergibt sich

$$c_1 = \frac{c_2 \cdot V_2}{V_1}$$

und für die Stoffmenge der zu bestimmenden Säure oder Base

$$n_1 = c_2 \cdot V_2 .$$

▶ **Bei einer Neutralisationsanalyse kann die Stoffmenge der in der Analysenlösung vorhandenen Säure beziehungsweise Base oder die Stoffmengenkonzentration der Analysenlösung berechnet werden. Die Berechnung erfolgt für die Neutralisation einer einwertigen Säure durch eine einwertige Base nach folgenden Größengleichungen:**

$$n_1 = c_2 \cdot V_2 \qquad c_1 = \frac{c_2 \cdot V_2}{V_1} .$$

Unter Berücksichtigung des Zusammenhanges zwischen Stoffmenge und Masse

$$m = n \cdot M$$

ergibt sich für die Masse m_1 der zu bestimmenden Säure oder Base

$$m_1 = M_1 \cdot c_2 \cdot V_2.$$

m_1 Masse der zu bestimmenden Säure oder Base
M_1 Molare Masse der zu bestimmenden Säure oder Base

■ Bei einer Neutralisationsanalyse werden von drei Proben einer Chlorwasserstoffsäure zu je 25 ml 15,29 ml, 15,33 ml und 15,34 ml einer 0,1 M Natriumhydroxidlösung verbraucht. Die Stoffmengenkonzentration der Chlorwasserstoffsäure ist zu berechnen.

Gegeben: *Gesucht:*

$V_{NaOH} = 15{,}32$ ml (Mittelwert) c_{HCl}

$c_{NaOH} = 0{,}1$ mol · l^{-1}

$V_{HCl} = 25$ ml

Lösung:

$$c_1 = \frac{c_2 \cdot V_2}{V_1}$$

$$c_{HCl} = \frac{0{,}1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot 15{,}32 \text{ ml}}{25 \text{ ml}}$$

$c_{HCl} = 0{,}061\,3$ mol · l^{-1}

Die untersuchte Chlorwasserstoffsäure hat eine Stoffmengenkonzentration von 0,061 3 mol · l^{-1}. ① ② ③

■ Zur Neutralisation von drei Proben einer Äthansäurelösung von je 25 ml werden 24,57 ml, 24,55 ml und 24,53 ml einer 0,1 M Natriumhydroxidlösung verbraucht. Wie groß sind die Stoffmenge und die Masse der gelösten Äthansäure in 25 ml Lösung?

Gegeben: *Gesucht:*

$V_{NaOH} = 24{,}55$ ml (Mittelwert) n_{CH_3COOH}
$c_{NaOH} = 0{,}1$ mol · l^{-1} m_{CH_3COOH}
$M_{CH_3COOH} = 60$ g · mol^{-1}

Lösung:

$n_1 = c_2 \cdot V_2$
$n_{CH_3COOH} = 0{,}1$ mol · l^{-1} · 24,55 ml
$n_{CH_3COOH} = 2{,}455$ mmol
$m_1 = M_1 \cdot c_2 \cdot V_2$
$m_{CH_3COOH} = 60$ g · mol^{-1} · 0,1 mol · l^{-1} · 24,55 ml
$m_{CH_3COOH} = 147$ mg

In 25 ml Äthansäurelösung sind 2,455 mmol beziehungsweise 147 mg Äthansäure enthalten.

① Für die Neutralisation von 25 ml einer Natriumhydroxidlösung werden 23,48 ml 0,1 M Chlorwasserstoffsäure verbraucht. Wie groß sind die Stoffmenge und die Masse des Natriumhydroxids in der Analysenlösung?

② Für die Neutralisation von 25 ml einer Chlorwasserstoffsäure werden 19,86 ml 0,1 M Kaliumhydroxidlösung verbraucht. Berechnen Sie die Stoffmenge und die Masse der Chlorwasserstoffsäure in der Lösung!

③ Aus einer Chlorwasserstoffsäure werden 10,00 ml entnommen und in einem 100-ml-Meßkolben mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Vier Proben der Analysenlösung zu je 20 ml werden mit 0,1 M Natriumhydroxidlösung neutralisiert. Der jeweilige Verbrauch an Maßlösung beträgt: 21,22 ml, 21,18 ml, 21,30 ml, 21,26 ml. Wie groß sind die Masse und die Stoffmenge der Chlorwasserstoffsäure in der 10-ml-Probe?

38 Verlauf der Neutralisationsanalyse

Die Genauigkeit der Neutralisationsanalyse hängt von der sicheren Ermittlung des Äquivalenzpunktes der Neutralisation ab.
Dazu dienen **Farbindikatoren.**
Bei der Neutralisation einer sehr starken Säure durch eine sehr starke Base verändert sich trotz kontinuierlicher Zugabe von Baselösung der *p*H-Wert der Analysenlösung zunächst wenig. Erst in der Nähe des Äquivalenzpunktes erfolgt bei geringfügiger Zugabe von Baselösung eine sprunghafte Änderung des *p*H-Wertes der Analysenlösung. Diese sprunghafte *p*H-Wert-Änderung ermöglicht die genaue Bestimmung des Äquivalenzpunktes.

Farbindikatoren

Indikatoren für Neutralisationsanalysen sind Farbstoffe mit sauren oder basischen Eigenschaften. Ein derartiger Farbstoff ist dann als Indikator geeignet, wenn bei seiner Protolyse eine Farbänderung auftritt, die Säure also eine andere Farbe hat als die korrespondierende Base, und der Farbstoff wasserlöslich ist.
Das Protolysegleichgewicht einer Indikatorsäure HIn

$$HIn + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + In$$

hängt vom *p*H-Wert der Lösung ab.
Aus der Säurekonstanten der Indikatorsäure HIn

$$\frac{c_{H_3O^+} \cdot c_{In}}{c_{HIn}} = K_S$$

ergibt sich für die Konzentration der Hydronium-Ionen

$$c_{H_3O^+} = K_S \cdot \frac{c_{HIn}}{c_{In}}$$

und für den *p*H-Wert

$$pH = -\lg \frac{K_S}{mol \cdot l^{-1}} - \lg \frac{c_{HIn}}{c_{In}}.$$

Ist die Konzentration der Indikatorsäure gleich der Konzentration ihrer korrespondierenden Base

$$c_{HIn} = c_{In},$$

dann gilt folgende Gleichung:

$$pH = -\lg \frac{K_S}{mol \cdot l^{-1}}.$$

Dieser *p*H-Wert ist der **Umschlagpunkt des Indikators.** Da verschiedene Indikatoren unterschiedliche Säurekonstanten haben, sind auch die Umschlagpunkte der einzelnen Indikatoren verschieden.

▼ **32** Durch Zugabe von jeweils 3 Tropfen verschiedener Indikatorlösungen zu je 5 ml Wasser sind drei verschiedene Gemische herzustellen. Proben dieser Gemische werden mit je 1 Tropfen 0,1 M Natriumhydroxidlösung und weitere Proben mit 1 Tropfen 0,1 M Chlorwasserstoffsäure versetzt. Stellen Sie die entstehenden Färbungen der Lösungen in einer Übersicht zusammen!

Am Umschlagpunkt des Indikators ist die Konzentration der Indikatorsäure gleich der Konzentration der entsprechenden korrespondierenden Base. Der Indikator hat deshalb am Umschlagpunkt eine Mischfarbe. Bei Methylrot ist die Mischfarbe orange, bei Bromthymolblau grün. Der Übergang von der Farbe der Indikatorsäure beziehungsweise der Indikatorbase zur Mischfarbe am Umschlagpunkt ist vielfach schlecht erkennbar. Der Farbumschlag kann erst dann wahrgenommen werden, wenn die Konzentration der entstehenden Farbe zehnmal so groß geworden ist wie die Konzentration der verschwindenden Farbe.

Ist der Indikator in einer sauren Lösung enthalten, liegt er in dieser Lösung als Indikatorsäure vor, die Lösung hat die Farbe der Indikatorsäure, bei Methylrot rot (Experiment 32). Bei Zusatz einer Base zu dieser Lösung wird auch die Indikatorsäure neutralisiert. Sie geht damit in ihre korrespondierende Base über, die Lösung hat nun die Farbe der Indikatorbase, bei Methylrot gelb. Bei Methylrot verschwindet also die rote Farbe, die gelbe Farbe entsteht. Der Umschlag wird erkannt, wenn die Konzentration der Base In zehnmal so groß geworden ist wie die Konzentration der Säure HIn (Abb. 25):

$$pH = -\lg \frac{K_S}{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}} - \lg \frac{1}{10}.$$

Für die Neutralisation einer Base durch eine Säure gilt völlig analog:

$$pH = -\lg \frac{K_S}{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}} - \lg \frac{10}{1}.$$

Für die einzelnen Indikatoren ergibt sich somit ein Umschlagbereich (Tab. 16). Der Umschlagbereich eines Farbindikators liegt bei

$$pH = -\lg \frac{K_S}{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}} \pm 1. \qquad ①\ ②$$

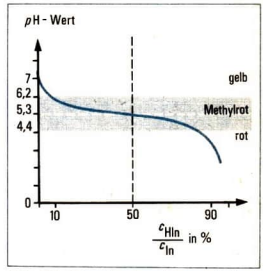


Abb. 25 Umschlagbereich von Methylrot

Tabelle 16 Umschlagbereiche einiger Farbindikatoren

Indikator	Farbe der Indikatorsäure HIn	Farbe der Indikatorbase In	Umschlagbereich pH-Wert
Methylorange	orange	gelb	3,0 ··· 4,4
Methylrot	rot	gelb	4,4 ··· 6,2
Bromthymolblau	gelb	blau	6,0 ··· 7,6
Phenolphthalein	farblos	rot	8,0 ··· 9,8

① Welche Farbe hat Methylrot in Lösungen mit den pH-Werten 2; 4,4; 5,3; 6,2; 8; 12 (/ Abb. 25)?

② Der Umschlagpunkt eines Indikators liegt bei einem pH-Wert von 6,1. Berechnen Sie die Säurekonstante K_s der Indikatorsäure!

▶ **Farbindikatoren sind schwache organische Säuren oder Basen, die bei einem bestimmten pH-Wert ihre Farbe ändern. Der Umschlagbereich eines Indikators liegt bei**

$$pH = -\lg \frac{K_S}{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}} \pm 1 .$$

Neutralisationskurven

Der Verlauf einer Neutralisationsanalyse ist am besten aus der Veränderung des pH-Wertes der Analysenlösung in Abhängigkeit vom wachsenden Zusatz der Maßlösung erkennbar. Die grafische Darstellung dieses funktionalen Zusammenhangs ist die **Neutralisationskurve.**
Zur Ermittlung der Neutralisationskurve für die Neutralisation einer sehr starken Säure mit einer sehr starken Base soll ein Volumen von 100 ml einer 0,1 M Chlorwasserstoffsäure mit einer 1 M Natriumhydroxidlösung neutralisiert werden. Die 0,1 M Chlorwasserstoffsäure hat vor Beginn des Zusatzes an Maßlösung den pH-Wert $pH = 1$.

$c_{H_3O^+} = 10^{-1}\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$

Nach Zugabe von 9 ml der 1 M Natriumhydroxidlösung sind 90% der ursprünglich in der Analysenlösung vorhandenen Hydronium-Ionen neutralisiert. Die Konzentration der Hydronium-Ionen beträgt nur noch ein Zehntel der ursprünglichen Konzentration, der pH-Wert ist demnach $pH = 2$.

$c_{H_3O^+} = 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$

Eine Zugabe von 9,9 ml Maßlösung entspricht einer Neutralisation von 99% und $pH = 3$, ein Zusatz von 9,99 ml Maßlösung einer Neutralisation von 99,9% und $pH = 4$. Nach

Tabelle 17 Verlauf der Neutralisation von 100 ml einer 0,1 M Chlorwasserstoffsäure mit einer 1 M Natriumhydroxidlösung

Volumen 1 M Natriumhydroxidlösung in ml	Neutralisation in %	Konzentration der Hydroniumionen $c_{H_3O^+}$ in mol · l^{-1}	pH-Wert
0	0	10^{-1}	1
9	90	10^{-2}	2
9,9	99	10^{-3}	3
9,99	99,9	10^{-4}	4
10,0	100 Äquivalenzpunkt	10^{-7}	7
10,1	101 Überschuß an Base	10^{-11}	11
11	110	10^{-12}	12
20	200	10^{-13}	13

weiterem Zusatz von 0,01 ml Maßlösung, das ist der Bruchteil eines Tropfens, wird der Äquivalenzpunkt erreicht. Die ursprünglich vorhandenen Hydronium-Ionen in der Analysenlösung sind jetzt vollständig neutralisiert, die Neutralisation ist also zu 100 % erfolgt, der pH-Wert beträgt pH = 7.
Eine Zugabe von Natriumhydroxidlösung im Überschuß führt zu einer weiteren Veränderung des pH-Wertes (Tab. 17). Bei einer Zugabe von 0,1 ml 1 M Natriumhydroxidlösung wird diese auf etwa das 10^3fache verdünnt. Die Konzentration der Hydroxid-Ionen in der Lösung ist etwa

$c_{OH^-} = 10^{-3}\ mol \cdot l^{-1}$.

Der pH-Wert beträgt dann pH = 11, die Neutralisation ist zu 101 % erfolgt. Aus diesen Zusammenhängen ergibt sich die Neutralisationskurve für die Neutralisation einer sehr starken Säure durch eine sehr starke Base (Abb. 26).

▶ **Die Veränderung des pH-Wertes der Analysenlösung in Abhängigkeit vom Zusatz der Maßlösung ist aus der Neutralisationskurve ersichtlich. In der Nähe des Äquivalenzpunktes verändert sich der pH-Wert der Lösung sprunghaft. Der pH-Sprung ist bei der Neutralisation einer sehr starken Säure durch eine sehr starke Base besonders groß.**

Für die genaue Ermittlung des Äquivalenzpunktes einer Neutralisationsanalyse muß der Umschlagbereich des Indikators im Sprunggebiet der Neutralisationskurve liegen. Das ist dann gegeben, wenn der Umschlagpunkt des Indikators mit dem Äquivalenzpunkt der Neutralisation weitgehend übereinstimmt. Für die Neutralisationsanalyse einer sehr starken Säure oder sehr starken Base sind zum Beispiel die Indikatoren Methylorange, Methylrot, Bromthymolblau oder Phenolphthalein gut geeignet.
Ein starkes Verdünnen der Analysenlösung führt zu einer Verkleinerung des pH-Sprunges am Äquivalenzpunkt. Der Verlauf der Neutralisationskurve ändert sich auch, wenn eine schwache Säure oder eine schwache Base neutralisiert wird, zum Beispiel bei der Neutralisation von Äthansäure mit Natriumhydroxidlösung. ① ② ③

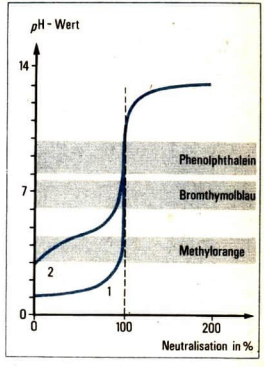


Abb. 26 Am Äquivalenzpunkt einer Neutralisation ändert sich der pH-Wert der Lösung sprunghaft.

39 Wiederholung und Übung

1. Die Gleichgewichtskonstante für die Bildung des Dipeptids zwischen Alanin und Glyzin beträgt bei 38 °C $K_c = 1{,}25 \cdot 10^{-3}$. Nach enzymatischer Hydrolyse des Dipeptids mit 100 ml Wasser (Dichte etwa 1 g · cm^{-3}) wird bei 38 °C eine Konzentration an Alanin von 0,1 mol · l^{-1} festgestellt. Bestätigen Sie rechnerisch, daß das Dipeptid unter diesen Bedingungen nahezu vollständig hydrolysiert ist! Hat das Enzym Einfluß auf die Alaninkonzentration?

① Welcher Fehler ist im Analysenergebnis zu erwarten, wenn zur Ermittlung des Äquivalenzpunktes bei der Neutralisation von 10^{-3} M Chlorwasserstoffsäure mit 0,1 M Kaliumhydroxidlösung Methylorange als Indikator verwendet wird (/ Abb. 26)?

② Erläutern Sie den Verlauf der Neutralisation von 0,1 M Natriumhydroxidlösung mit 1 M Chlorwasserstoffsäure (/ Abb. 26)!

③ Bei welchen Neutralisationen liegt der Äquivalenzpunkt nicht bei dem pH-Wert von pH = 7?

2. Wie groß muß der Sauerstoffpartialdruck beim Kontaktverfahren im chemischen Gleichgewicht sein, damit die maximale Ausbeute an Schwefeltrioxid, bezogen auf den Einsatz von Schwefeldioxid, 90% beträgt?
   K_p (450 °C) = $6{,}6 \cdot 10^{-2}$ Pa^{-1}

3. 50 ml einer 0,2 M Kaliumjodidlösung werden bei 25 °C zu 50 ml einer 0,2 M Natriumbromatlösung gegeben. In der Mischung stellt sich folgendes Gleichgewicht ein:

   $I^- + BrO_3^- \rightleftarrows IO^-_3 + Br^-$ $\quad K_c = 3 \cdot 10^{38}$.

   Wie groß müßte die Silber-Ionen-Konzentration in einer solchen Lösung sein, damit Silberjodid ausfällt?

   $L_{AgI} = 1{,}0 \cdot 10^{-16}$ $mol^2 \cdot l^{-2}$

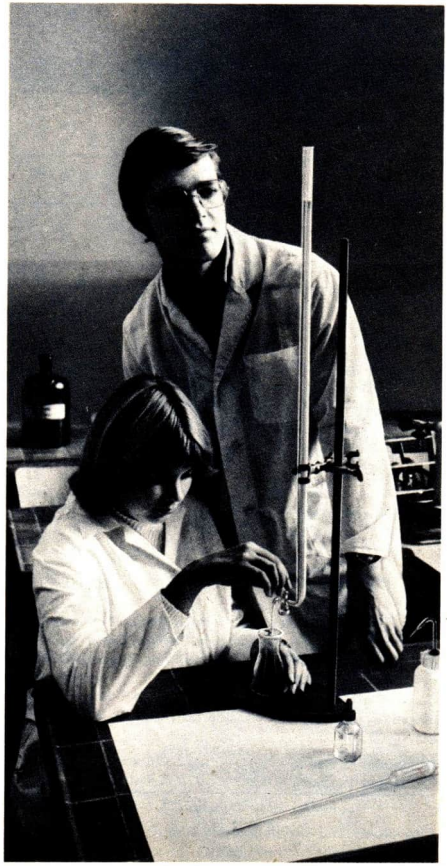
   Läßt sich diese Silber-Ionen-Konzentration durch Auflösen von Silbernitrat erreichen?

4. Die Löslichkeit von Bleisulfat beträgt 30,3 mg $\cdot$ l^{-1}.
   Wie groß ist das Löslichkeitsprodukt?

5. Zu einer Lösung, die 0,1 M an Kalzium- und 0,1 M an Barium-Ionen ist, tropft man Natriumsulfatlösung. Bei welcher Konzentration der Sulfat-Ionen bildet sich der erste Niederschlag? Welcher Stoff fällt zuerst aus?

6. Aus einer Magnesiumchloridlösung kann durch Zusatz von Ammoniak schwerlösliches Magnesiumhydroxid ausgefällt werden. Warum unterbleibt die Fällung, wenn die Ausgangslösung auch Ammoniumchlorid enthält?

Praktikum



Die Chemiker untersuchen mit Hilfe des Experiments in erster Linie stoffliche Veränderungen und die dabei herrschenden Gesetzmäßigkeiten. Da stoffliche Veränderungen weitgehend vom Aufbau der betreffenden Stoffe abhängen, wird in den Forschungslaboratorien auch der Aufbau der Stoffe untersucht. In den Laboratorien chemischer Betriebe werden zur Kontrolle des Produktionsablaufes und der Qualität der Erzeugnisse experimentelle Untersuchungen durchgeführt, so zum Beispiel die quantitative Bestimmung einer Säure oder Base. Auch im Chemieunterricht und besonders im Praktikum dient das Experiment der Gewinnung von Erkenntnissen.

Im Praktikum steht die experimentelle Tätigkeit im Vordergrund. Die Experimente sollen weitgehend selbständig geplant, durchgeführt und ausgewertet werden. Das setzt eine gewissenhafte Vorbereitung auf jede Praktikumsstunde voraus. Das für ein erfolgreiches Experimentieren erforderliche Wissen ist mit Hilfe kurzer Zusammenfassungen im Lehrbuch und durch das Lösen entsprechender Hausaufgaben zu erarbeiten. Durch das Praktikum soll das experimentelle Können vervollkommnet sowie das Wissen über bekannte Gesetzmäßigkeiten und Sachverhalte wiederholt und für die Reifeprüfung gefestigt werden.

Reaktionsarten

Die einzelnen chemischen Reaktionen lassen sich Reaktionsarten zuordnen (/ Tab. 18). Solche Reaktionsarten sind Redoxreaktion, Säure-Base-Reaktion, Substitutionsreaktion, Additionsreaktion, Eliminierungsreaktion und Fällungsreaktion.

Tabelle 18 Reaktionsarten

Reaktionsart	Merkmale	Beispiele
Redoxreaktion	Veränderung der Oxydationszahl	$\overset{+2}{2\,Fe^{2+}} + \overset{\pm 0}{Cl_2} \longrightarrow \overset{+3}{2\,Fe^{3+}} + \overset{-1}{2\,Cl^-}$
Säure-Base-Reaktion	Übergang von Protonen	$HCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^-$
Substitutionsreaktion	Wechselseitiger Austausch von Atomen oder Atomgruppen	$CH_3{-}CH_3 + Cl_2 \longrightarrow CH_2Cl{-}CH_3 + HCl$
Additionsreaktion	Vereinigung mehrerer Moleküle unter Aufspaltung von Mehrfachbindungen	$CH_2{=}CH{-}CH_3 + Br_2 \longrightarrow CH_2Br{-}CHBr{-}CH_3$
Eliminierungsreaktion	Abspaltung von Atomen oder Atomgruppen aus Molekülen	$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}OH \longrightarrow CH_3{-}CH{=}CH_2 + H_2O$
Fällungsreaktion	meist Vereinigung von Ionen zu Ionenkristallen	$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \longrightarrow BaSO_4$

40 Redoxreaktion

Bei der Redoxreaktion verändert sich die Oxydationszahl von Elementen in den reagierenden Stoffen. Diese chemische Reaktion ist ein einheitlicher Prozeß von Oxydation und Reduktion, wobei das Reduktionsmittel in das korrespondierende Oxydationsmittel und das Oxydationsmittel in das korrespondierende Reduktionsmittel übergeht (Experimente 33 und 34). ① ②

$$\text{Redoxpaar I: } Red m_1 \rightleftharpoons Ox m_1 + z_1\,e^- \quad \cdot z_2$$
$$\text{Redoxpaar II: } Ox m_2 + z_2\,e^- \rightleftharpoons Red m_2 \quad \cdot z_1$$
$$z_2\,Red m_1 + z_1\,Ox m_2 \rightleftharpoons z_2\,Ox m_1 + z_1\,Red m_2$$

Reduktions- und Oxydationsmittel sind durch folgende Beziehung miteinander verknüpft:

$$\text{Reduktionsmittel} \underset{\text{Elektronenaufnahme}}{\overset{\text{Elektronenabgabe}}{\rightleftharpoons}} \text{Oxydationsmittel} + \text{Elektronen}.$$

1. Was verstehen Sie unter den Begriffen Oxydationszahl, Oxydation, Reduktion, Oxydationsmittel, Reduktionsmittel, korrespondierendes Redoxpaar? (/ ChiÜb)
2. Ermitteln Sie die Oxydationszahlen für die Elemente a) Wasserstoff in H_2 und CH_4, b) Kohlenstoff in CO_2, HCOOH und $CH_3—CH_2—OH$, c) Phosphor in H_3PO_4, P_2O_5, d) Stickstoff in HNO_3, NO_2 und NO_3^-, e) Vanadin in V_2O_3 und V_2O_5, f) Titan in TiO_2 und $TiCl_4$!
3. Entscheiden und begründen Sie, welche der folgenden Reaktionen Redoxreaktionen sind! Entwickeln Sie die fehlenden chemischen Gleichungen:
   a) $Cr_2O_3 + 3\,KNO_3 + 2\,Na_2CO_3 \longrightarrow 2\,Na_2CrO_4 + 3\,KNO_2 + 2\,CO_2$,
   b) Reaktion von Eisen(III)-oxid mit Kohlenmonoxid,
   c) Reaktion von Silbernitrat- mit Kaliumbromidlösung,
   d) $HCHO + 2\,Ag^+ + 2\,OH^- \longrightarrow HCOOH + 2\,Ag + H_2O$,
   e) Reaktion von Magnesiumoxid mit verdünnter Schwefelsäure,
   f) Reaktion von Kalziumoxid mit Wasser!

▼ **33** Eine Spatelspitze Mangan(II)-sulfat wird mit einem Gemisch aus Natriumkarbonat und Kaliumnitrat auf einem Porzellanscherben oder einer Magnesiarinne verschmolzen (/ Ch-SE 11/12, Exp. 13, S. 25).

▼ **34** Zu Kaliumsulfitlösung wird eine mit Schwefelsäure versetzte Kaliumdichromatlösung gegeben (/ Ch-SE 11/12, Exp. 13, S. 25).

▼ **35** Stoffmenge und Masse von Natriumhydroxid in einer Natriumhydroxidlösung werden durch Titration mit 0,1 M Chlorwasserstoffsäure bestimmt (Ch-SE 11/12, Exp. 14, S. 26).

41 Säure-Base-Reaktion

Die Säure-Base-Reaktion ist eine chemische Reaktion mit Protonenübergang, ein einheitlicher Prozeß von Protonenaufnahme und Protonenabgabe (/ S. 62). Dabei geht die Säure in die korrespondierende Base und die Base in die korrespondierende Säure über (Experiment 35). ③

$$\text{Säure-Base-Paar I: } S_1 \rightleftharpoons B_1 + H^+$$
$$\text{Säure-Base-Paar II: } H^+ + B_2 \rightleftharpoons S_2$$
$$S_1 + B_2 \rightleftharpoons B_1 + S_2$$

Säure und Base sind durch die Beziehung

$$\text{Säure (S)} \underset{\text{Protonenaufnahme}}{\overset{\text{Protonenabgabe}}{\rightleftharpoons}} \text{Base (B)} + \text{Proton}$$

miteinander verknüpft.

1. Was verstehen Sie unter den Begriffen Säure, Base, Ampholyt und korrespondierendes Säure-Base-Paar?
2. Ordnen Sie HBr, HSO_4^-, NH_3, OH^-, H_2S, CO_3^{2-}, H_3O^+, NO_3^-, HS^- den Säuren, Basen oder Ampholyten zu! Welche korrespondierenden Säure-Base-Paare liegen jeweils vor?

① Die Redoxreaktion ist als Einheit von Gegensätzen zu verstehen. Erläutern und begründen Sie diese Aussage!

② Welche Masse Brom wird zur Oxydation von 10 ml 0,1 M Kaliumjodidlösung benötigt?

③ Die Säure-Base-Reaktion ist als Einheit von Gegensätzen zu verstehen. Erläutern und begründen Sie diese Aussage!

3. Entwickeln Sie die chemischen Gleichungen für mindestens zwei Säure-Base-Reaktionen! Entwickeln Sie jeweils die Teilgleichungen für die korrespondierenden Säure-Base-Paare!
4. Vergleichen Sie Säure-Base-Reaktion und Redoxreaktion an selbstgewählten Beispielen! Gehen Sie dabei auch auf die Funktion von Säure und Base beziehungsweise Reduktionsmittel und Oxydationsmittel ein!
5. Begründen Sie die Zuordnung der Neutralisation zur Säure-Base-Reaktion!
6. Beschreiben Sie die Änderung des pH-Wertes bei der Neutralisation von Natriumhydroxidlösung mit Chlorwasserstoffsäure! Welche Konsequenzen ergeben sich daraus für die Durchführung der Neutralisationsanalyse?
7. Informieren Sie sich über die Durchführung der Neutralisationsanalyse! (/ Ch-SE 11/12, Exp. 12, S. 22)
   Welche Geräte und Chemikalien werden benötigt?
   Nach welchen Größengleichungen werden Stoffmenge und Masse des zu bestimmenden Stoffes berechnet? (/ S. 82 f.)
   Bereiten Sie das Meßprotokoll vor! (Experiment 35, S. 91)
8. Welche Bedeutung besitzt die Neutralisationsanalyse für Forschung und Industrie?

42 Substitutionsreaktion

Die Substitutionsreaktion ist eine chemische Reaktion, bei der Atome oder Atomgruppen wechselseitig zwischen den Molekülen der reagierenden Stoffe ausgetauscht werden (Experiment 36). Bei der Reaktion von Propan mit Brom erfolgt in den Propanmolekülen jeweils ein Austausch eines Wasserstoffatoms gegen ein Bromatom, wobei zwei neue Stoffe entstehen.

■ $CH_3—CH_2—CH_3 + Br—Br \longrightarrow CH_3—CH_2—CH_2—Br + HBr$

1. Folgende Stoffe sollen durch Substitutionsreaktion entstehen:
   1,2-Dibromäthan, Trichlormethan, 2-Monochlorbutan, Hexachloräthan.
   Entwickeln Sie die chemischen Gleichungen! Weisen Sie nach, daß es sich bei den chemischen Gleichungen um Gleichungen für Substitutionsreaktionen handelt!
2. Begründen Sie die Zuordnung der Kondensation und Polykondensation zur Substitutionsreaktion!

▼ **36** Es wird die Zulässigkeit folgender Aussage überprüft: Die Reaktion von Toluen mit Brom ist (unter bestimmten Bedingungen) eine Substitutionsreaktion (↗ Ch-SE 11/12, Exp. 15, S. 27).

▼ **37** Es wird die Zulässigkeit folgender Aussage geprüft: Viele Vergaserkraftstoffe enthalten Stoffe mit Mehrfachbindungen in den Molekülen (/ Ch-SE 11/12, Exp. 16, S. 28).

▼ **38** Äthanol wird an erhitztem Kupfer dehydriert. Die Reaktionsprodukte sollen nachgewiesen werden (/ Ch-SE 11/12, Exp. 17, S. 28).

43 Additionsreaktion

Die Additionsreaktion ist eine chemische Reaktion, bei der sich zwei oder mehrere Moleküle der Ausgangsstoffe zu einem Molekül des Reaktionsproduktes vereinigen. Die Moleküle mindestens eines der Ausgangsstoffe müssen Mehrfachbindungen aufweisen (Experiment 37). ①

■ $CH_2{=}CH_2 + HBr \longrightarrow CH_3 - CH_2Br$

Hydrierung, Polymerisation und Polyaddition sind wichtige Additionsreaktionen.

1. Entwickeln Sie die chemischen Gleichungen für die
   a) Hydrierung von But-1-en, Propanal und Benzen,
   b) Polymerisation von Äthen und Styren!
2. Begründen Sie die Zuordnung der Hydrierung, der Polymerisation und der Polyaddition zur Reaktionsart Additionsreaktion!

44 Eliminierungsreaktion

Die Eliminierungsreaktion ist eine chemische Reaktion, bei der aus einem Molekül des Ausgangsstoffes mindestens zwei Atome oder Atomgruppen ohne Ersatz durch andere Atome oder Atomgruppen abgespalten werden (Experiment 38).

■ $CH_3{-}CH_2{-}CH_3 \longrightarrow CH_2{=}CH{-}CH_3 + H_2$

Dehydrierung und Eliminierung von Halogenwasserstoffen und Wasser gehören zu dieser Art chemischer Reaktionen.②

1. Entwickeln Sie die chemischen Gleichungen für folgende chemische Reaktionen:
   a) Dehydrierung von Propan,
   b) Dehydrierung von Propanol,
   c) Eliminierung von Bromwasserstoff aus Monobromäthan,
   d) Eliminierung von Wasser aus Äthanol!
   Begründen Sie die Zuordnung dieser Reaktionen zur Eliminierungsreaktion!
2. Vergleichen Sie Eliminierungs- und Additionsreaktion!
3. Welche Reaktionsprodukte treten bei der Dehydrierung von Äthanol auf?
   Wie können die Reaktionsprodukte nachgewiesen werden?
   Welche Geräte und Chemikalien werden zur Durchführung der Dehydrierung von Äthanol benötigt?
   Entwerfen Sie die Skizze einer Apparatur!
   Legen Sie die Arbeitsschritte für die Dehydrierung von Äthanol fest! (Experiment 38)

① Vergleichen Sie Additionsreaktion und Substitutionsreaktion!

② Welches Volumen Äthen (Normzustand) bildet sich bei der katalytischen Wasserabspaltung aus 20 g Äthanol, wenn die Ausbeute 50% beträgt?

45 Wiederholung und Übung

1. Ordnen Sie die folgenden chemischen Reaktionen den Reaktionsarten zu! Begründen Sie Ihre Entscheidung! Entwickeln Sie die fehlenden chemischen Gleichungen:
   a) Reaktion von Kalziumhydroxidlösung mit Chlorwasserstoffsäure,
   b) Reaktion von Zink mit verdünnter Schwefelsäure,
   c) Reaktion von Äthanal mit Wasserstoff,
   d) $CuO + CH_3OH \longrightarrow Cu + HCHO + H_2O$,
   e) Bildung von Ammoniak, f) Reaktion von Kalziumlonen mit Karbonat-lonen, g) Reaktion von 2-Aminoäthansäure zum Dipeptid, h) Nachweisreaktion für Ammonium-lonen, i) Reaktion von Äthansäure mit Propanol, j) Reaktion von Äthen mit Wasser,
   k) Äthanol $\longrightarrow$ Äthen + Wasser!

2. Entwickeln Sie die chemischen Gleichungen für die korrespondierenden Redoxpaare aus den chemischen Gleichungen folgender Redoxreaktionen:
   a) $2\,MnO_4^- + 10\,I^- + 16\,H^+ \longrightarrow 2\,Mn^{2+} + 5\,I_2 + 8\,H_2O$
   b) $2\,MnO_4^- + 5\,C_2O_4^{2-} + 16\,H^+ \longrightarrow 2\,Mn^{2+} + 10\,CO_2 + 8\,H_2O$
   Benennen Sie die korrespondierenden Redoxpaare!
   Welche der Teilgleichungen gibt die Oxydation bzw. Reduktion an?
   Begründen Sie Ihre Entscheidung!

3. Zeigen Sie an Beispielen, daß die Oxydations- oder Reduktionswirkung eines Stoffes von bestimmten Bedingungen abhängt!
   Welche praktische Bedeutung haben Kenntnisse über diese Abhängigkeit?

4. Geben Sie in einer Übersicht Redoxreaktionen an, die Grundlage großtechnischer Verfahren sind!

5. Kennzeichnen Sie die chemische Reaktion von a) Kalziumhydroxidlösung mit verdünnter Schwefelsäure, b) Natriumhydroxidlösung mit verdünnter Schwefelsäure mit Hilfe der Brönstedschen Säure-Base-Theorie!

6. Welches Volumen Chlor (Normzustand) wird zur Bildung von Monochlormethan aus 25 g Methan benötigt? (Vollständige Umsetzung wird vorausgesetzt.)

7. Welche Polykondensationsreaktionen werden großtechnisch durchgeführt?
   Erfassen Sie in einer Tabelle
   a) die Strukturformel der Ausgangsstoffe solcher Polykondensationsreaktionen, b) die chemische Gleichung für diese chemischen Reaktionen, c) wichtige Werkstoffeigenschaften der Polykondensationsprodukte, d) die technische Verwendung der Polykondensationsprodukte!

8. Welche Masse Brom kann vollständig an 1,2 l Äthin (Normzustand) addiert werden?
9. Stellen Sie in einer Übersicht Polymerisationen zusammen, die Grundlage großtechnischer Verfahren sind! Die Übersicht soll die chemische Gleichung sowie wichtige Werkstoffeigenschaften und technische Einsatzmöglichkeiten des Polymerisationsproduktes enthalten.
10. Polyurethane werden durch Polyaddition hergestellt. Geben Sie an:
a) die Strukturformel der Ausgangsstoffe, b) die chemische Gleichung für die Polyaddition, c) wichtige Werkstoffeigenschaften der Polyurethane, d) die technischen Einsatzmöglichkeiten der Polyurethane!
11. Das Kracken ist eine wichtige chemische Reaktion bei der Erdölverarbeitung. Welche Bedeutung besitzt das Krakken? Kennzeichnen Sie diese chemische Reaktion! Entwickeln Sie die chemische Gleichung für einen möglichen Krackvorgang am Beispiel des Dekans! Ordnen Sie das Kracken einer Reaktionsart zu!

Gesetzmäßigkeiten der chemischen Reaktion

Die chemische Reaktion ist eine Umwandlung von Stoffen in neue Stoffe mit anderen Eigenschaften. Neben dieser Stoffumwandlung vollziehen sich zugleich auch Prozesse der Energieumwandlung (/ S. 8).
Voraussetzung für den Ablauf einer chemischen Reaktion ist das Vorhandensein von Teilchen mit einer bestimmten Mindestenergie, die in ungeordneter Bewegung zusammenstoßen.
Im Verlauf der Stoffumwandlung erfolgt eine Veränderung der Teilchen oder eine Änderung der Anordnung der Teilchen. Immer werden chemische Bindungen in den Ausgangsstoffen ganz oder teilweise gelöst und neue chemische Bindungen in den Reaktionsprodukten ausgebildet. Die Geschwindigkeit der ablaufenden chemischen Reaktion wird bestimmt von der Struktur und der Konzentration der reagierenden Stoffe sowie von der Temperatur und dem Einsatz von Katalysatoren (/ S. 35). Viele chemische Reaktionen sind umkehrbar. Nach einer bestimmten Zeit stellt sich im geschlossenen System (/ S. 11) ein chemisches Gleichgewicht (/ S. 35 ff.) ein (/ Tab. 19).
Die Abhängigkeit des chemischen Gleichgewichts von der Temperatur, der Konzentration beziehungsweise dem Druck kann mit Hilfe des Prinzips von Le Chatelier und des Massenwirkungsgesetzes erklärt werden (/ S. 10).

Tabelle 19 Aussagen zur chemischen Reaktion und zum chemischen Gleichgewicht

Begriffe	Erläuterungen
Umkehrbare Reaktion	Reaktion, bei der aus den Ausgangsstoffen die Reaktionsprodukte entstehen (Hinreaktion), die ihrerseits unter Rückbildung der ursprünglichen Ausgangsstoffe reagieren (Rückreaktion).
Reaktionsgeschwindigkeit	Die Reaktionsgeschwindigkeit ist der Differentialquotient der Konzentration nach der Zeit.
Einstellung des chemischen Gleichgewichts	Erreichen des chemischen Gleichgewichts durch Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit der Hinreaktion und Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit der Rückreaktion. Voraussetzungen für die Einstellung eines chemischen Gleichgewichts sind: – die chemische Reaktion muß umkehrbar sein, – Hin- und Rückreaktion müssen gleichzeitig ablaufen, – es muß ein geschlossenes System vorliegen. Das chemische Gleichgewicht ist von beiden Seiten einstellbar.
Chemisches Gleichgewicht	Hin- und Rückreaktion laufen mit der gleichen Geschwindigkeit ab. Die Gesamtgeschwindigkeit ist Null. Ausgangsstoffe und Reaktionsprodukte liegen in einem bestimmten, unter gleichbleibenden Bedingungen konstanten Stoffmengenverhältnis vor.
Veränderung des chemischen Gleichgewichts	Unter veränderten Reaktionsbedingungen bildet sich ein neues Gleichgewicht aus, das sich vom vorhergehenden Gleichgewicht in den Konzentrationen der Ausgangsstoffe und Reaktionsprodukte unterscheidet.

▼ **39** Die molare Reaktionsenthalpie für die Neutralisation von Salpetersäure mit Natriumhydroxidlösung wird bestimmt (↗ Ch-SE 11/12, Exp. 18, S. 30).

▼ **40** Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration bei der Reaktion von Oxalsäurelösung mit Kaliumpermanganatlösung wird untersucht.
Oxalsäurelösung unterschiedlicher Konzentration wird mit Kaliumpermanganatlösung gleicher Konzentration zur Reaktion gebracht und die Zeit bis zum Verschwinden der violetten Farbe des Kaliumpermanganats gemessen. Die Temperatur ist während des Experiments konstant zu halten. Es wird ein Meßprotokoll angefertigt (↗ Ch-SE 11/12, Exp. 19, S. 31).

46 Molare Reaktionsenthalpie

Wird eine chemische Reaktion bei konstantem Druck durchgeführt und sind gasförmige Stoffe beteiligt, so können während der chemischen Reaktion Volumenänderungen eintreten. Die molare Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$ (↗ S. 17) wird als Quotient aus der Reaktionswärme bei konstantem Druck und der Stoffmenge der Formelumsätze angegeben (Experiment 39).

1. Wenden Sie den 1. Hauptsatz der Thermodynamik auf chemische Reaktionen an, die bei konstantem Druck verlaufen! Formulieren Sie das Ergebnis in einer mathematischen Gleichung und in einer Aussage!

2. Informieren Sie sich über die experimentelle Bestimmung der molaren Neutralisationsenthalpie (Ch-SE 11/12, S. 18)! Begründen Sie die einzelnen Arbeitsschritte! Welche Geräte werden benötigt? Bereiten Sie ein Meßprotokoll vor! Welche Größengleichung ist geeignet, um aus den Meßwerten die molare Reaktionsenthalpie für die Neutralisation zu berechnen (↗ S. 21)?
3. Zeigen Sie anhand von Beispielen die Bedeutung der Kenntnis der molaren Reaktionsenthalpie für chemische Reaktionen, die industriell genutzt werden!

47 Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit einer chemischen Reaktion von der Konzentration, der Temperatur und von Katalysatoren

Die Reaktionsgeschwindigkeit (↗ S. 35) chemischer Reaktionen ist abhängig von der Konzentration (Experiment 40), vom Katalysator (Experiment 41) und von der Temperatur (Experiment 42).

1. Erklären Sie die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration, vom Katalysator und von der Temperatur!
2. Welche Bedeutung hat die Kenntnis über die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration?
3. Warum wird die großtechnische Durchführung vieler chemischer Reaktionen erst durch Katalyse möglich? Nennen Sie einige dieser chemischen Reaktionen!
4. Nennen Sie praktische Anwendungen für die Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Temperaturerhöhung!

48 Einstellung des chemischen Gleichgewichts

In einem geschlossenen System führt die umkehrbare Reaktion $A + B \rightleftarrows C + D$ zum chemischen Gleichgewicht (Experiment 43). ①

1. Erläutern Sie unter Nutzung des Konzentration-Zeit-Diagramms (↗ S. 35) die Einstellung des chemischen Gleichgewichts bei der chemischen Reaktion $A + B \longrightarrow C + D$! Unter den gleichen Bedingungen wird die chemische Reaktion $C + D \longrightarrow A + B$ durchgeführt. Diskutieren Sie den Ablauf dieser Reaktion! Beziehen Sie in Ihre Ausführungen auch Aussagen über die Geschwindigkeiten von Hin- und Rückreaktion ein!

▼ **41** Der Einfluß von Mangan(II)-sulfat auf die Reaktionsgeschwindigkeit der chemischen Reaktion von Oxalsäurelösung mit Kaliumpermanganatlösung wird untersucht. Die Durchführung des Experiments ist selbständig zu planen (↗ Ch-SE 11/12, Exp. 20, S. 32).

▼ **42** Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur bei der Reaktion von Oxalsäurelösung mit Kaliumpermanganatlösung wird untersucht. Bei gleichbleibender Konzentration der Ausgangsstoffe, aber unterschiedlichen Temperaturen ist für die Reaktion von Oxalsäurelösung mit Kaliumpermanganatlösung die Zeit bis zum Verschwinden der violetten Farbe des Kaliumpermanganats zu messen. Es wird ein Meßprotokoll angefertigt (↗ Ch-SE 11/12, Exp. 21, S. 33).

▼ **43** Durch experimentelle Arbeit wird die Zulässigkeit folgender Aussage nachgewiesen: Die Reaktion von Propanol mit Propansäure führt zum chemischen Gleichgewicht.
Die Ausgangsstoffe sollen in Anwesenheit konzentrierter Schwefelsäure bei 60 °C 30 s, 5 min und 10 min lang reagieren. Dann wird das Stoffgemisch in Wasser gegossen, umgerührt und das Volumen des gebildeten Esters gemessen (↗ Ch-SE 11/12, Exp. 22, S. 34).

① Wie groß ist das Volumen des bei der Reaktion aus jeweils 1 ml Propanol und 1 ml Propansäure gebildeten Propansäurepropylesters, wenn vollständiger Umsatz der Stoffe angenommen wird?
Dichte des Propanols bei 293 K:
$\varrho = 0{,}8035\ g \cdot ml^{-1}$
Dichte der Propansäure bei 293 K:
$\varrho = 0{,}9916\ g \cdot ml^{-1}$
Dichte des Propansäurepropylesters bei 293 K:
$\varrho = 0{,}8809\ g \cdot ml^{-1}$

2. Was ist unter der Einstellzeit des chemischen Gleichgewichts zu verstehen? Wovon ist die Einstellzeit abhängig? Begründen Sie Ihre Aussagen!
3. Nennen Sie die Merkmale des chemischen Gleichgewichts!

49 Veränderungen des chemischen Gleichgewichts

Das chemische Gleichgewicht wird durch die Reaktionsbedingungen beeinflußt. Die Vorgänge in der Lösung einer schwachen Säure oder einer schwachen Base bei gleichionigem Zusatz sowie die Wirkungsweise von Pufferlösungen beruhen auf Veränderungen des chemischen Gleichgewichts durch Konzentrationsänderung eines reagierenden Stoffes (Experiment 44).

1. Wie wirkt sich ein Zusatz von a) Natriumkarbonat zu Kohlensäure, b) Natriumpropanat zu Propansäure auf den pH-Wert dieser Säurelösungen aus?
2. Erläutern Sie Zusammensetzung und Wirkungsweise von Pufferlösungen! Formulieren Sie allgemeine Aussagen! (/ S. 78)
3. Nennen Sie weitere Beispiele von Pufferlösungen!
4. Welche Bedeutung besitzen Pufferlösungen?

50 Wiederholung und Übung

1. Entscheiden Sie, ob für folgende chemische Reaktionen $\Delta_R H = \Delta_R U$, $\Delta_R H < \Delta_R U$ oder $\Delta_R H > \Delta_R U$ ist:
   a) $CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2$,
   b) $CO + 2\,H_2 \longrightarrow CH_3OH$,
   c) $N_2 + O_2 \longrightarrow 2\,NO$,
   d) $2\,SO_2 + O_2 \longrightarrow 2\,SO_3$,
   e) $CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2$!
2. Nennen Sie chemische Reaktionen, bei denen $\Delta_R H = \Delta_R U$ und $\Delta_R H \neq \Delta_R U$ ist! Begründen Sie Ihre Aussage!
3. Berechnen Sie aus den molaren Bildungsenthalpien (/ S. 25) der betreffenden Stoffe die molare Reaktionsenthalpie folgender chemischer Reaktionen:
   a) $FeO + CO \longrightarrow Fe + CO_2$,
   b) $2\,Al + Fe_2O_3 \longrightarrow Al_2O_3 + 2\,Fe$!
4. Die chemische Reaktion von Kohle mit Luft und Wasserdampf wird technisch zur Herstellung von Mischgas genutzt.
   Wie wird bei der Durchführung dieses chemisch-technischen Verfahrens eine günstige Wärmebilanz erreicht? Welche technischen Möglichkeiten der Gestaltung einer

▼ **44** Die Wirkung eines Zusatzes von Natriumazetatlösung zu Äthansäure und von Ammoniumchlorid zu Ammoniaklösung auf den pH-Wert der Lösungen wird geprüft (/ Ch-SE 11/12, Exp. 23, S. 36).
Prüfen Sie die Pufferwirkung einer Äthansäure-Natriumazetat-Lösung! Ziehen Sie zum Vergleich das Experiment mit Wasser heran! Die Pufferwirkung einer Ammoniak-Ammoniumchlorid-Lösung wird geprüft. Gehen Sie wie bei der Prüfung der Pufferwirkung von Äthansäure-Natriumazetat-Lösung vor (/ Ch-SE 11/12, Exp. 23, S. 36)!

günstigen Wärmebilanz werden bei der Durchführung anderer Verfahren genutzt?

5. Formulieren Sie die Geschwindigkeitsgleichungen für folgende chemische Reaktionen (als Reaktionen betrachtet, die nicht aus Teilreaktionen bestehen):
   a) $2\,HI \longrightarrow H_2 + I_2$, b) $2\,A + B \longrightarrow C$,
   c) $A + 3\,B \longrightarrow 2\,C$, d) $2\,A \longrightarrow B + C$!
   Was sagen die Geschwindigkeitsgleichungen aus? Wovon hängt die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k ab?

6. Erläutern Sie unter Nutzung des Konzentration-Zeit-Diagramms (/ S. 35) den Einfluß eines Katalysators auf die Einstellung des chemischen Gleichgewichts!

7. Wie verhalten sich die chemischen Gleichgewichte
   $2\,SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,SO_3$; $\Delta_R H = -197\ kJ \cdot mol^{-1}$
   $CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2$; $\Delta_R H = -41\ kJ \cdot mol^{-1}$
   bei a) Erhöhung der Gesamtkonzentration, b) Erhöhung der Konzentration eines Ausgangsstoffes, c) Verringerung der Konzentration eines Reaktionsproduktes, d) Veränderung der Temperatur?
   Begründen Sie Ihre Aussagen!

Zusammensetzung von Stoffen

Die Zusammensetzung von Stoffen muß häufig in den chemischen Laboratorien ermittelt werden. Dabei sind folgende Fragen zu beantworten:

Welche Elemente sind am Aufbau bestimmter Stoffe beteiligt? Welchen Massenanteil besitzen die einzelnen Elemente in diesen Stoffen?

Die Untersuchungsmethoden zur Beantwortung dieser Fragen sind verschiedenartig, beruhen aber alle auf chemischen und physikalischen Eigenschaften, die für den betreffenden Stoff charakteristisch sind.

51 Prüfen eines Stoffgemisches auf das Vorhandensein bestimmter Ionen

Mit Hilfe von Nachweisreaktionen können die Ionen in einem Stoff oder Stoffgemisch ermittelt werden. Die Untersuchungssubstanz wird mit einem geeigneten Stoff versetzt, und es treten bei Vorhandensein bestimmter Ionen durch chemische Reaktionen typische Effekte auf. Um mit Erfolg diese analytischen Arbeiten durchführen zu können, muß bekannt sein, wie bestimmte Ionen festgestellt werden können, welche chemischen Reaktionen diesen Untersuchungen zugrunde liegen und welche Effekte bei Anwesenheit dieser Ionen unter bestimmten Bedingungen auftreten müssen.
Fällungsreaktionen dienen oft dem Nachweis von Ionen.

1. Beschreiben Sie die Durchführung der Nachweisreaktion folgender Ionen:
   Kupfer(II)-Ionen, Eisen(III)-Ionen, Ammonium-Ionen, Chlorid-Ionen, Sulfat-Ionen, Karbonat-Ionen (Experiment 45)!
2. Entwickeln Sie für die jeweilige Nachweisreaktion die chemische Gleichung in Ionenschreibweise!
   Welcher Reaktionsart läßt sich die jeweilige Nachweisreaktion zuordnen? Begründen Sie Ihre Entscheidung!

52 Ermitteln der Summenformel eines Stoffes

Mit Hilfe der quantitativen Elementaranalyse werden die Massen der Elemente bestimmt, die in der bekannten Masse eines Stoffes enthalten sind (Experiment 46). Die Ergebnisse ermöglichen das Berechnen der Verhältnisformel des Stoffes.

Tabelle 20 Schritte zur Ermittlung der Summenformel eines Stoffes aus den Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff

Schritte	Tätigkeiten
0. Ermitteln der qualitativen Zusammensetzung des Stoffes	Durchführen von Nachweisreaktionen
1. Quantitative Elementaranalyse	1.1. Oxydieren des Stoffes und Bestimmen der Masse beziehungsweise des Volumens der entstehenden Oxide 1.2. Umrechnen des gemessenen Volumens Kohlendioxid auf den Normzustand: $V_o = F \cdot V$ 1.3. Berechnen der Masse der enthaltenen Elemente Masse des Kohlenstoffs: $m_C = \frac{n_C \cdot M_C \cdot V_{oCO_2}}{n_{CO_2} \cdot V_m}$ Masse des Wasserstoffs: $m_H = \frac{n_H \cdot M_H \cdot m_{H_2O}}{n_{H_2O} \cdot M_{H_2O}}$ Masse des Sauerstoffs: $m_O = m_E - (m_C + m_H)$
2. Berechnen der Verhältnisformel des Stoffes	2.1. Berechnen des Stoffmengenverhältnisses der enthaltenen Elemente $n_C : n_H : n_O = \frac{m_C}{M_C} : \frac{m_H}{M_H} : \frac{m_O}{M_O}$ 2.2. Umrechnen des Stoffmengenverhältnisses auf ganze Zahlen $n_C : n_H : n_O = x \text{ mol} : y \text{ mol} : z \text{ mol}$ 2.3. Aufstellen der Verhältnisformel

▼ **45** Ein Salzgemisch wird auf das Vorhandensein von Kupfer(II)-Ionen, Eisen(III)-Ionen, Ammonium-Ionen, Chlorid-Ionen, Sulfat-Ionen und Karbonat-Ionen geprüft (/ Ch-SE 11/12, Exp. 24, S. 37).

▼ **46** Die Masse Kohlenstoff in einer vorgegebenen Masse Methanol wird ermittelt (/ Ch-SE 11/12, Exp. 25, S. 39).

Schritte	Tätigkeiten
3. Bestimmen der molaren Masse des Stoffes	3.1. Experimentelles Bestimmen des Dampfvolumens des Stoffes 3.2. Umrechnen des gemessenen Gasvolumens auf den Normzustand $V_o = F \cdot V$ 3.3. Berechnen der molaren Masse des Stoffes $M = \frac{m \cdot V_m}{V_o}$
4. Berechnen der Summenformel des Stoffes	4.1. Berechnen der relativen Formelmasse entsprechend der Verhältnisformel 4.2. Berechnen des Faktors x als Quotient aus dem Zahlenwert der ermittelten molaren Masse und der relativen Formelmasse entsprechend der Verhältnisformel 4.3. Multiplizieren der tiefgestellten Zahlen in der Verhältnisformel mit x 4.4. Aufstellen der Summenformel

Aus der Verhältnisformel und der molaren Masse kann die Summenformel des Stoffes ermittelt werden (/ Tab. 20).

1. Legen Sie das Prinzip der quantitativen Elementaranalyse dar!
   Beschreiben Sie den Aufbau der Apparatur!
   Welche Meßgrößen werden ermittelt?
2. Berechnen Sie aus den Meßgrößen des Experimentes 46 und den folgenden Angaben die Summenformel von Methanol:
   $m_{H_2O} = 0{,}089$ g
   $M = 33{,}1$ g · mol^{-1} (experimentell ermittelt)!

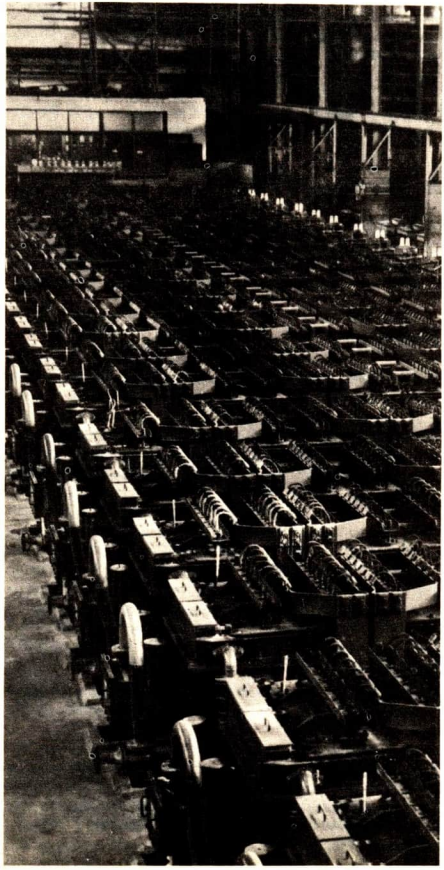
53 Wiederholung und Übung

1. Berechnen Sie die Massen von Kohlenstoff und Wasserstoff in 0,08 g eines Stoffes aus folgenden Werten der quantitativen Elementaranalyse:
   $V_{o_{CO_2}} = 125$ ml, $m_{H_2O} = 0{,}12$ g!
2. Berechnen Sie das Stoffmengenverhältnis für einen Stoff aus den Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, wenn sich bei der quantitativen Elementaranalyse folgende Werte ergaben:
   $m_C = 0{,}037$ g, $m_H = 0{,}008$ g, $m_O = 0{,}018$ g!
3. Berechnen Sie die molare Masse eines Stoffes aus folgenden Angaben:
   $m_E = 0{,}055$ g, $V_o = 38{,}5$ ml!

4. Für einen organischen Stoff aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff wurden folgende Meßgrößen ermittelt:
   Ergebnisse der quantitativen Elementaranalyse
   $m_E = 0{,}047$ g, $V_{oCO_2} = 67{,}1$ ml, $m_{H_2O} = 0{,}027$ g.
   Ergebnis der Bestimmung der molaren Masse
   $m_E = 0{,}141$ g, $V_o = 35{,}4$ ml.
   Berechnen Sie die Summenformel!

5. Berechnen Sie aus folgenden Angaben die Summenformel einer Verbindung, die aus den Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff besteht:
   $m_E = 0{,}033$ g, $m_{CO_2} = 0{,}085$ g, $m_{H_2O} = 0{,}016$ g,
   $M = 140\ g \cdot mol^{-1}$ (experimentell ermittelt)!

Elektrochemie



Forschungsergebnisse auf dem Gebiet der Elektrochemie, einem Teilgebiet der physikalischen Chemie, waren eine wesentliche Voraussetzung zur Entwicklung großtechnischer Prozesse, wie der Herstellung von Natronlauge, Chlor, Wasserstoff und Metallen. Auf der Grundlage der Elektrochemie sind ferner Analyseverfahren entwickelt worden, die sich durch hohe Genauigkeit, geringen Materialeinsatz und niedrigen Zeitaufwand auszeichnen. Elektrochemische Spannungsquellen dienen als Energievorräte oder Energiespeicher in allen Bereichen der Volkswirtschaft. Untersuchungen zu den elektrochemischen Vorgängen bei der Korrosion der Metalle haben zur Entwicklung wirksamer Korrosionsschutzverfahren geführt. Auf keinem der genannten Gebiete ist die Entwicklung abgeschlossen. Es gibt in der Elektrochemie viele bereits erkannte, aber noch ungelöste Probleme der Theorie und der praktischen Anwendung.

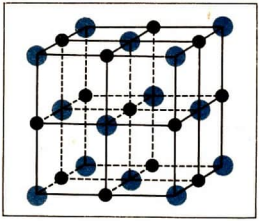


Abb. 27 Gittermodell des Natriumchloridkristalls (Chlorid-Ionen: blau, Natrium-Ionen: schwarz)

Elektrolyte — elektrochemische Spannungsreihe

Lösungen und Schmelzen bestimmter Stoffe leiten den elektrischen Strom. Voraussetzung dafür sind bewegliche Ladungsträger. Erkenntnisse über die Entstehung beweglicher Ladungsträger beim Lösen oder Schmelzen dieser Stoffe sind ein wesentliches Ergebnis der Forschungen über die chemische Bindung und Struktur fester Stoffe. Die Struktur der festen Stoffe ist weitgehend durch Beugung von Röntgenstrahlen und mit Hilfe des Elektronenmikroskopes erforscht. Hingegen bestehen über die Teilchenanordnung in Flüssigkeiten gegenwärtig noch keine exakten Vorstellungen.

54 Elektrolyte

In der Elektrochemie spielen Leitungsvorgänge, bei denen der Ladungstransport durch bewegliche Ionen erfolgt, eine große Rolle. Stoffe, die unter bestimmten Bedingungen einen solchen Ladungstransport ermöglichen, heißen **Elektrolyte.**

Echte Elektrolyte

▼ **47** In ein Porzellanschiffchen werden 2 g Blei(II)-chlorid gegeben. Im festen und im geschmolzenen Zustand ist dieser Stoff auf elektrische Leitfähigkeit zu prüfen (Abb. 28).

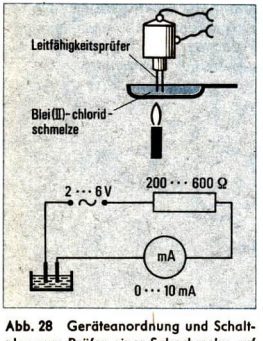


Abb. 28 Geräteanordnung und Schaltplan zum Prüfen einer Salzschmelze auf elektrische Leitfähigkeit

Struktur von Salzen. Als **echte Elektrolyte** werden solche Stoffe bezeichnet, die im festen Aggregatzustand aus Ionenkristallen aufgebaut sind. Der Zusammenhalt der Ionenkristalle beruht auf der Wirkung elektrostatischer Kräfte zwischen den entgegengesetzt geladenen Ionen: den positiv geladenen Kationen und den negativ geladenen Anionen (Abb. 27). ⓘ

Ein ideal aufgebauter Salzkristall hat keine elektrische Leitfähigkeit, weil die in ihm enthaltenen Ladungsträger nicht beweglich sind. Auf Grund von Baufehlern im Kristall kann in geringem Umfang eine Bewegung von Ionen erfolgen. Reale Salzkristalle haben daher eine geringe elektrische Leitfähigkeit. Diese durch Baufehler im Kristall bedingte Eigenschaft nutzt man zum Beispiel für die Herstellung von Halbleitern und zur Herstellung elektrochemischer Spannungsquellen kleinster Abmessung.

▶ **Echte Elektrolyte sind Stoffe, die im festen Aggregatzustand aus Ionenkristallen aufgebaut sind.**

Schmelzen von Salzen. Durch Wärmezufuhr werden die Schwingungen der Ionen im Ionenkristall vergrößert. So kommt es nach und nach zu einer Auflockerung und schließlich zur weitgehenden Zerstörung des Ionenkristalles. Die Zerstörung des Ionenkristalles, die als Schmelzvorgang zu beobachten ist, beginnt an Ecken, Kanten und Baufehlern der Kristalle, weil dort die Kraftwirkungen zwischen den Teil-

chen infolge der geringeren Anzahl an benachbarten Ionen kleiner sind. Dies geschieht bei einer bestimmten Temperatur, der Schmelztemperatur des betreffenden Stoffes (↗ TW 11/12, S. 85). In der Schmelze, die je nach der Temperatur aus einzelnen Ionen, Ionenpaaren und größeren Ionenverbänden besteht, liegen bewegliche Kationen und Anionen vor. Geschmolzene Salze sowie Schmelzen von salzartigen Stoffen, wie Metalloxiden und Metallhydroxiden, die im festen Aggregatzustand ebenfalls aus Ionenkristallen bestehen, leiten daher den elektrischen Strom (Experiment 47).
②

▶ **Beim Schmelzen von echten Elektrolyten wird durch Wärmezufuhr der Ionenkristall weitgehend zerstört. Es entstehen dabei bewegliche Ionen. Schmelzen von echten Elektrolyten leiten daher den elektrischen Strom.**

Auflösen von Salzen in Wasser. Die Eigenschaften des Wassers als Lösungsmittel für echte Elektrolyte ergeben sich aus der Struktur des Wassermoleküls und der geringen Größe des Wassermoleküls. Im Wassermolekül bestehen zwischen dem Sauerstoffatom und den beiden Wasserstoffatomen polare Atombindungen. Außerdem hat das Wassermolekül einen gewinkelten Bau. Wegen der polaren Atombindungen und der Struktur des Moleküls besteht zwischen dem positiven und dem negativen Ladungsschwerpunkt ein Abstand. Das Wassermolekül ist ein Dipol. Durch die Dipoleigenschaften der Wassermoleküle beeinflussen die Wassermoleküle einander gegenseitig. Neben Einzelmolekülen existieren im Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur Molekülverbände von 2 Molekülen bis zu über 100 Molekülen. Diese Aggregate unterliegen sehr raschen Veränderungen, sie zerfallen ständig und bilden sich neu aus.
Das Auflösen eines Salzes beginnt mit dem *Anlagern von Wassermolekülen* an die Oberfläche der Salzkristalle. Dabei richten sich die Dipolmoleküle entsprechend ihren Ladungsschwerpunkten und den elektrischen Feldern im Ionenkristall aus (Abb. 29). Die elektrischen Felder sind an den Ecken und Kanten des Ionenkristalls besonders stark, daher erfolgt die Anlagerung der Dipolmoleküle vor allem an diesen Stellen. Wegen der geringen Größe dringen Wassermoleküle auch zwischen die Ionen im Kristall ein. Durch die *Einlagerung von Wassermolekülen* wird die Anziehung der entgegengesetzt geladenen Ionen stark herabgesetzt, weil die Wassermoleküle das elektrische Feld zwischen den Ionen weitgehend abschirmen. Infolge der Anlagerung und Einlagerung von Wassermolekülen beginnt von den Ecken und Kanten her die Auflösung des Salzkristalls (Abb. 29).
Jedes aus dem Ionenkristall herausgelöste Ion wird von Wassermolekülen umhüllt. Dieser Teilvorgang heißt **Hydratation.**

① Beschreiben Sie den Aufbau eines **Ionenkristalls**! Erläutern Sie den Begriff **Ionenbeziehung**!

② Erklären Sie die elektrische Leitfähigkeit von Salzschmelzen und Salzlösungen!

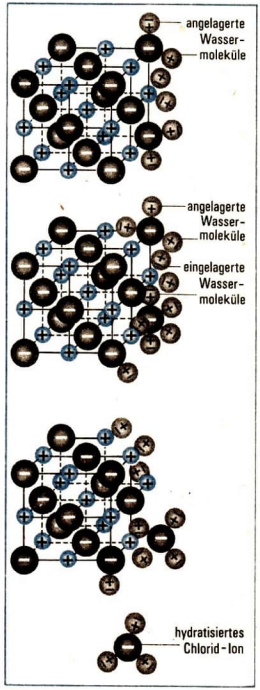


Abb. 29 Modellhafte Darstellung der Auflösung eines Natriumchloridkristalls oben: Anlagerung von Wassermolekülen, Mitte: Anlagerung und Einlagerung von Wassermolekülen, unten: Hydratation

▼ **48** In ein Glasrohr, in das von unten 2 Kupferdrähte als Elektroden eingesetzt sind, gibt man destilliertes Wasser. Danach ist ein mit 0,1 M Natriumchloridlösung getränkter Filterpapierstreifen einzutauchen. Die Flüssigkeit ist vom Beginn der Füllung mit destilliertem Wasser an auf elektrische Leitfähigkeit zu prüfen (Abb. 30).

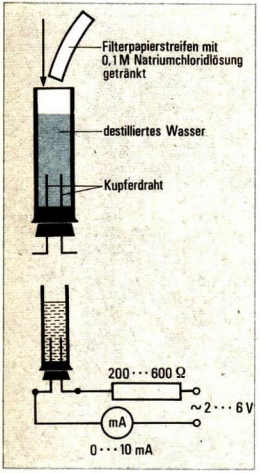


Abb. 30 Geräteanordnung und Schaltplan zum Prüfen einer Salzlösung auf elektrische Leitfähigkeit

① Erklären Sie, weshalb Wasser ein gutes Lösungsmittel ist!

② Erläutern Sie den Auflösungsvorgang eines Salzes in Wasser anhand der Abbildung 29!

③ Erklären Sie, weshalb die Auflösung bei manchen Salzen endotherm, bei anderen exotherm verläuft!

In Abhängigkeit von Ladung und Größe des Ions wird eine unterschiedlich große Anzahl von Wassermolekülen an das Ion angelagert. Durch die Hydrathülle sind die Anziehungskräfte zwischen Kationen und Anionen stark abgeschwächt. ①

Das Auflösen eines Salzes im Wasser erfolgt also in zwei Teilprozessen:

1. Überwinden der elektrostatischen Kräfte im Ionenkristall durch Anlagerung und Einlagerung von Dipolmolekülen des Wassers;
2. Hydratation der Ionen. ②

Nach dem Auflösen eines Salzes sind in der Lösung hydratisierte bewegliche Ionen vorhanden als Voraussetzung für die elektrische Leitfähigkeit (Experiment 48).

▶ **Durch das Auflösen eines Salzes in Wasser entstehen hydratisierte bewegliche Ionen. Salzlösungen leiten daher den elektrischen Strom.**

Das Auflösen von echten Elektrolyten in Wasser ist ein freiwilliger Vorgang, es kann exotherm oder endotherm verlaufen. Ein **freiwilliger Vorgang** liegt vor, wenn bei seinem Ablauf keine ständige Wärmezufuhr aus der Umgebung notwendig ist. Die bei der Bildung eines Ionenkristalles aus einzelnen Ionen je Mol abgegebene Reaktionswärme ist die **molare Gitterenthalpie $\Delta_G H$.** Die bei der Hydratation der Ionen je Mol abgegebene Reaktionswärme heißt **molare Hydratationsenthalpie $\Delta_H H$.**
Das Auflösen eines Salzes in Wasser besteht energetisch betrachtet ebenfalls aus zwei Teilprozessen:

1. Zerstörung des Ionenkristalles (endothermer Vorgang),
2. Hydratation (exothermer Vorgang).

Beide Teilprozesse sind gekoppelt. Ob der Auflösungsvorgang insgesamt exotherm oder endotherm erfolgt, kann mit Hilfe

Tabelle 21 Molare Lösungs-, Hydratations- und Gitterenthalpien der Alkalimetallfluoride bei einer Temperatur von $\vartheta = 25\,°C$

Salz	Molare Lösungsenthalpie $\Delta_L H$ in kJ · mol^{-1}	Molare Hydratationsenthalpie $\Delta_H H$ in kJ · mol^{-1}	Molare Gitterenthalpie $\Delta_G H$ in kJ · mol^{-1}
Lithiumfluorid	4,6	—1 029,5	—1 034,1
Natriumfluorid	2,5	— 911,0	— 913,5
Kaliumfluorid	—17,8	— 832,9	— 815,1
Rubidiumfluorid	—24,3	— 798,4	— 774,1

des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik aus der molaren Hydratationsenthalpie und der molaren Gitterenthalpie berechnet werden (Tab. 21).

Für die molare Lösungsenthalpie $\Delta_L H$ gilt

$$\Delta_L H = \Delta_H H - \Delta_G H.$$

Das Auflösen eines echten Elektrolyten in Wasser kann exotherm oder endotherm verlaufen. ③

Exothermer Vorgang, wenn	Endothermer Vorgang, wenn
$\lvert\Delta_G H\rvert < \lvert\Delta_H H\rvert$ dann ist $\Delta_L H < 0$	$\lvert\Delta_G H\rvert > \lvert\Delta_H H\rvert$ dann ist $\Delta_L H > 0$
■ Auflösen von Natriumhydroxid in Wasser (Experiment 49)	■ Auflösen von Ammoniumchlorid in Wasser (Experiment 49)

Potentielle Elektrolyte

Stoffe, in deren Molekülen mindestens eine polare Atombindung vorhanden ist, können durch chemische Reaktion mit Wasser Ionen bilden.

■ $HCl + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Cl^-$
$NH_3 + H_2O \longrightarrow NH_4^+ + OH^-$

Im Anschluß an diese chemischen Reaktionen, die Säure-Base-Reaktionen sind, erfolgt eine Hydratation der gebildeten Ionen (/ S. 72). ④ ⑤

Stoffe, bei denen erst durch chemische Reaktion mit Wasser Ionen entstehen, gehören zu den **potentiellen Elektrolyten.** Die chemische Reaktion eines potentiellen Elektrolyten mit Wasser verläuft meist exotherm. Die Hydratation ist stets ein exothermer Vorgang. Die Bildung einer Elektrolytlösung aus einem potentiellen Elektrolyten ist daher in der Regel ein insgesamt exothermer Vorgang (Experiment 50).

▶ **Potentielle Elektrolyte sind Stoffe, die durch chemische Reaktion mit Wasser Ionen bilden.**

Zu den potentiellen Elektrolyten zählen viele anorganische und organische Säuren, Ammoniak und einige organische Basen wie Anilin.

Lösungen echter und potentieller Elektrolyte zeigen in der Teilchenanordnung und in den Eigenschaften keine Unterschiede.

▶ **Elektrolyte sind Stoffe, aus denen beim Auflösen in Wasser oder durch chemische Reaktion mit Wasser Elektrolytlösungen entstehen. Elektrolytlösungen enthalten bewegliche hydratisierte Ionen, sie leiten daher den elektrischen Strom.**

▼ **49** In 2 Reagenzgläser, die je zu zwei Drittel mit destilliertem Wasser gefüllt sind, gibt man in das eine 5 g Natriumhydroxid, in das andere 5 g Ammoniumchlorid und rührt mit einem Glasstab. Mit Hilfe eines Thermometers oder eines Thermoskopes ist festzustellen, ob die Auflösung exotherm oder endotherm verläuft (Abb. 31).

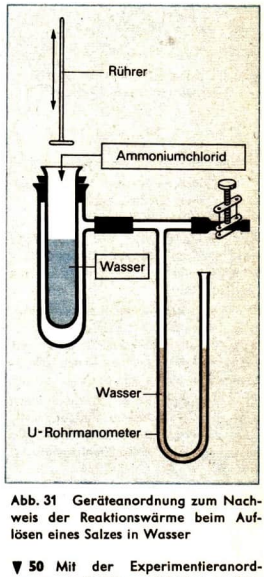


Abb. 31 Geräteanordnung zum Nachweis der Reaktionswärme beim Auflösen eines Salzes in Wasser

▼ **50** Mit der Experimentieranordnung nach Abbildung 31 ist festzustellen, ob das Verdünnen von Schwefelsäure **(Vorsicht!)** mit Wasser exotherm oder endotherm verläuft.

④ Vergleichen Sie die Bildung einer Elektrolytlösung aus einem echten beziehungsweise einem potentiellen Elektrolyten!

⑤ Beschreiben Sie die polare Atombindung im Chlorwasserstoffmolekül!

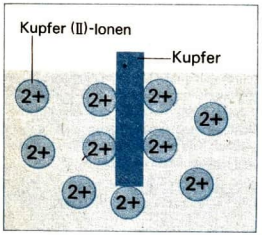


Abb. 32 Schematische Darstellung einer Metall/Metall-Ionen-Elektrode

① Erläutern Sie den Vorgang der Bildung eines Elektrodenpotentials bei einer Metall/Metall-Ionen-Elektrode!

② Erklären Sie die Ausbildung einer elektrochemischen Doppelschicht beim Eintauchen eines Metalls in eine Elektrolytlösung!

③ Vergleichen Sie die Ausbildung eines chemischen Gleichgewichts an einer Metall/Metall-Ionen-Elektrode mit der Einstellung eines chemischen Gleichgewichts in einem homogenen System!

④ Erläutern Sie das Zustandekommen einer elektrischen Spannung zwischen zwei verschiedenen Metallen, die gemeinsam in eine Elektrolytlösung tauchen!

⑤ Erklären Sie, weshalb das Elektrodenpotential einer Metall/Metall-Ionen-Elektrode mit abnehmender Metall-Ionen-Konzentration kleiner wird!

⑥ Erklären Sie, warum die elektrische Spannung zwischen den metallischen Phasen wächst, wenn zu 0,05 M Kupfer(II)-sulfatlösung so viel Ammoniaklösung gegeben wird, bis eine tiefblaue Lösung entstanden ist! Stellen Sie für die chemische Reaktion von Kupfer-(II)-Ionen mit Ammoniak die chemische Gleichung auf!

⑦ Erklären Sie mit Hilfe des Prinzips von Le Chatelier, weshalb das Elektrodenpotential einer Metall/Metall-Ionen-Elektrode mit steigender Temperatur größer wird!

55 Elektrodenpotential

In der Elektrochemie werden unter anderem Vorgänge untersucht, die an der Grenzfläche zwischen einer Elektrolytlösung und einem Metall stattfinden. Kenntnisse über diese Vorgänge sind für die Herstellung von Stoffen auf elektrochemischem Wege, für den Bau elektrochemischer Spannungsquellen und zur Verhinderung der Korrosion von Bedeutung.

Ausbildung eines Elektrodenpotentials

Aufbau einer Metall/Metall-Ionen-Elektrode. Die Kombination zwischen einem elektronenleitenden Stoff, zum Beispiel einem Metall, und einer Elektrolytlösung nennt man **elektrochemische Elektrode.** Diese Elektrode besteht also aus einer metallischen Phase und einer Lösungsphase. Zwischen beiden Phasen treten Wechselwirkungen auf. Außerdem bestehen Wechselwirkungen zwischen den Metall-Ionen in der Lösung und den Wassermolekülen.
Beim Übergang von Metall in die Lösung und umgekehrt finden zum Beispiel folgende chemische Reaktionen statt:

$$Cu \underset{\text{Reduktion}}{\overset{\text{Oxydation}}{\rightleftharpoons}} Cu^{2+} + 2\,e^-$$

$$Cu^{2+} + 6\,H_2O \underset{\text{Dehydratation}}{\overset{\text{Hydratation}}{\rightleftharpoons}} [Cu(H_2O)_6]^{2+}$$

Als Symbol wird für eine Kupfer/Kupfer(II)-Ionen-Elektrode Cu/Cu^{2+} geschrieben, der Schrägstrich bedeutet die Phasengrenze (Abb. 32).

Vorgänge an der Phasengrenzfläche. Taucht ein Zinkstab in eine sehr verdünnte Zinksalzlösung, so findet an der eintauchenden Oberfläche des Zinkstabes eine chemische Reaktion statt, bei der Zink-Ionen gebildet werden. In die zunächst elektrisch neutrale Lösung gehen Zink-Ionen als positive Ladungsträger über. Die dabei frei werdenden Elektronen bleiben im Zinkstab zurück. Die Folge ist eine positive Aufladung der Lösung gegenüber dem eintauchenden Zinkstab. Die durch Ladungstrennung zwischen Metall und Elektrolytlösung entstehende elektrische Spannung wird als **Elektrodenpotential** bezeichnet. Die elektrische Spannung ist um so größer, je mehr sich hydratisierte Metall-Ionen an der Phasengrenzfläche gebildet haben. ①

▶ **Das Elektrodenpotential ist ein Maß für die elektrische Spannung, die durch den Übertritt von Ladungsträgern an der Phasengrenze zwischen Metall und Elektrolytlösung entsteht.**

Die Ausbildung einer elektrischen Spannung zwischen Metall und Lösung hat zur Folge, daß durch elektrostatische An-

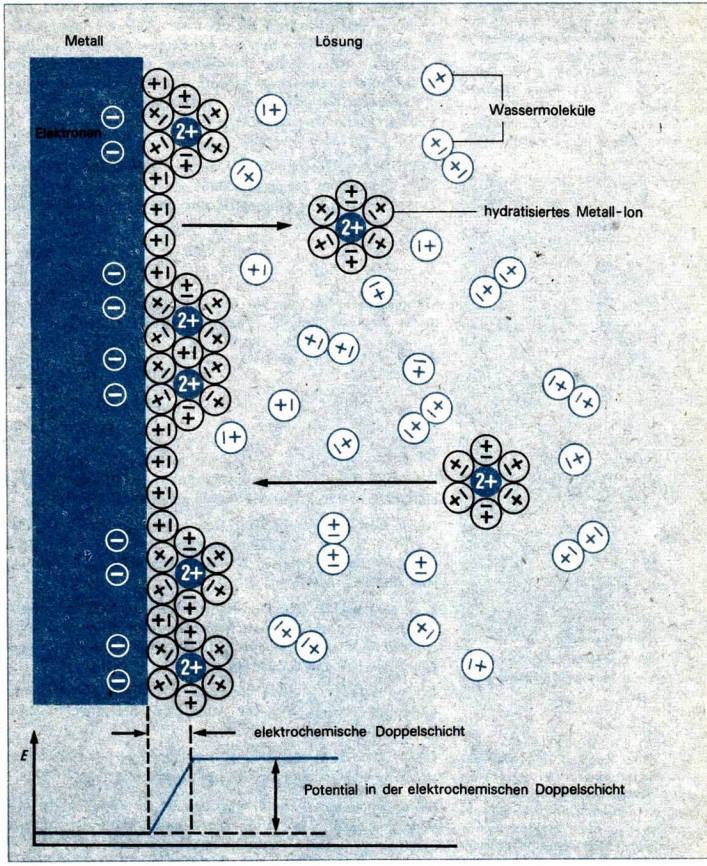


Abb. 33 Schematische Darstellung der elektrochemischen Doppelschicht

ziehung ein Teil der gebildeten hydratisierten Kationen an der Oberfläche des gegenüber der Lösung negativ geladenen Metalls festgehalten wird. An der Phasengrenze zwischen Metall und Elektrolytlösung kommt es zur Ausbildung einer **elektrochemischen Doppelschicht** (Abb. 33). ②

▼ 51 Paarweise werden Proben von Metallen (Draht oder Blechstreifen) in 0,1 M Natriumchloridlösung getaucht: Kupfer und Zink, Kupfer und Eisen, Eisen und Zink. An die Metalle ist jeweils ein Galvanometer anzuschließen und die Stromrichtung aus der Richtung des Zeigerausschlages zu ermitteln (Abb. 34).

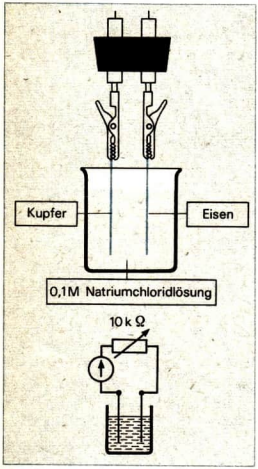


Abb. 34 Aufbau einer Kombination aus verschiedenen Metallen und einer Elektrolytlösung

▼ 52 Zwei Kupfer/Kupfer(II)-Ionen-Elektroden mit einer unterschiedlichen Kupfer(II)-Ionen-Konzentration in der Lösung werden über eine 1 M Kaliumchloridlösung als elektrolytischen Stromschlüssel miteinander verbunden. Mit Hilfe eines Galvanometers sind Spannung und Stromrichtung festzustellen. Die Messung ist zu wiederholen, nachdem zur 0,05 M Kupfer(II)-sulfatlösung so viel konzentrierte Ammoniaklösung gegeben wurde, bis die Lösung tiefblau ist (Abb. 35).

▶ Eine Metall/Metall-Ionen-Elektrode setzt sich aus einer metallischen Phase und einer Lösungsphase zusammen. Chemische Reaktionen zwischen beiden Phasen führen zur Ausbildung einer elektrischen Spannung zwischen Metall und Lösung. Als Folge davon bildet sich an der Phasengrenze eine elektrochemische Doppelschicht aus.

Chemisches Gleichgewicht an der Phasengrenzfläche. Beim Eintauchen eines Zinkstabes in eine sehr verdünnte Zinksalzlösung findet zunächst nur die Oxydationsreaktion statt.

$$Zn \xrightarrow[\text{Hinreaktion}]{} Zn^{2+} + 2\,e^-$$

Mit steigender elektrischer Spannung zwischen den Phasen findet auch zunehmend die entsprechende Rückreaktion statt,

$$Zn \xleftarrow[\text{Rückreaktion}]{} Zn^{2+} + 2\,e^-$$

bis ein Gleichgewichtszustand zwischen den Phasen erreicht ist.

$$Zn \rightleftarrows Zn^{2+} + 2\,e^-$$

Das chemische Gleichgewicht einer Metall/Metall-Ionen-Elektrode ist durch vier Merkmale gekennzeichnet:

1. Die Bildung hydratisierter Metall-Ionen (Hinreaktion) und die Bildung von Metallatomen (Rückreaktion) erfolgt mit gleicher Geschwindigkeit (dynamisches Gleichgewicht von Hin- und Rückreaktion).

2. Im chemischen Gleichgewicht ist der Übertritt geladener Teilchen und damit der zwischen den beiden Phasen fließende elektrische Strom in beiden Richtungen gleich (dynamisches Gleichgewicht der Ladungen).

3. Die bei der Bildung hydratisierter Ionen stattfindende Ladungstrennung führt zur Ausbildung einer elektrischen Spannung zwischen den Phasen.

4. Auf Grund der Spannung zwischen den Phasen bildet sich eine elektrochemische Doppelschicht aus. ③, / S. 108

Bei einem unedlen Metall wie Zink ist die Tendenz zur Bildung von hydratisierten Ionen größer als bei einem edleren Metall wie Kupfer. Bis zum Erreichen des chemischen Gleichgewichtes haben sich deshalb bei einer Zink/Zink-Ionen-Elektrode mehr hydratisierte Metall-Ionen aus Metallatomen gebildet als bei einer Kupfer/Kupfer(II)-Ionen-Elektrode. Das hat zur Folge, daß auch die elektrische Spannung zwischen beiden Phasen im chemischen Gleichgewicht bei der Zink/Zink-Ionen-Elektrode größer ist als bei der Kupfer/Kupfer(II)-Ionen-Elektrode. ④, / S. 108.

Vergleich von Elektrodenpotentialen

Kombination von Elektroden. Die elektrische Spannung zwischen metallischer Phase und Elektrolytlösung ist nicht direkt meßbar, weil zwar am Metall, nicht aber an der Elektrolytlösung ein Meßkontakt angeschlossen werden kann. Ein Vergleich von Elektrodenpotentialen ist aber möglich, indem man zum Beispiel zwei Metall/Metall-Ionen-Elektroden kombiniert und die zwischen den metallischen Phasen auftretende Spannung mißt.

Einfluß des Stoffes auf das Elektrodenpotential. Zur Ermittlung dieses Sachverhalts können verschiedene Metallproben paarweise in eine verdünnte Elektrolytlösung getaucht werden (Experiment 51). Die zwischen beiden Metallen herrschende Spannung kann durch ein Meßgerät nachgewiesen werden. Die Richtung des Zeigerausschlages gibt die Stromrichtung an. Aus der Stromrichtung kann auf die Relation der Elektrodenpotentiale geschlossen werden.

Einfluß der Metall-Ionen-Konzentration in der Lösung auf das Elektrodenpotential. Zur Untersuchung dieses Einflusses werden zwei Kupfer/Kupfer(II)-Ionen-Elektroden mit unterschiedlicher Kupfer(II)-Ionen-Konzentration kombiniert (Experiment 52). Damit zwischen den Lösungen durch Vermischen kein Konzentrationsausgleich erfolgt, aber trotzdem der elektrische Kontakt hergestellt ist, werden beide Lösungen durch eine Elektrolytlösung verbunden. Diese Art der elektrisch leitenden Verbindung zwischen zwei Elektrolytlösungen heißt **elektrolytischer Stromschlüssel.** In Auswertung des Experiments kann festgestellt werden, daß das Elektrodenpotential der Kupfer/Kupfer(II)-Ionen-Elektrode bei geringer Kupfer(II)-Ionen-Konzentration kleiner ist als bei hoher Kupfer(II)-Ionen-Konzentration. ⑤ ⑥, / S. 108.

Einfluß der Temperatur auf das Elektrodenpotential. Da das chemische Gleichgewicht bei chemischen Reaktionen temperaturabhängig ist (/ S. 37), kann man erwarten, daß auch das chemische Gleichgewicht einer Elektrode von der Temperatur beeinflußt wird. Werden zwei Kupfer/Kupfer(II)-Ionen-Elektroden gleicher Kupfer(II)-Ionen-Konzentration kombiniert und eine davon erwärmt (Experiment 53), läßt sich feststellen, daß das Elektrodenpotential beim Erwärmen größer wird. ⑦, / S. 108

▶ **Das Elektrodenpotential einer Metall/Metall-Ionen-Elektrode hängt ab von der Art des Metalles, von der Konzentration der hydratisierten Metall-Ionen in der Lösung und von der Temperatur.**

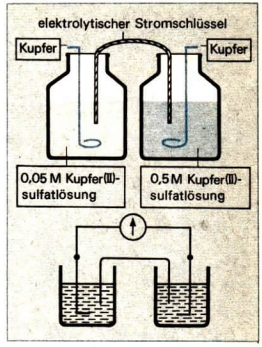


Abb. 35 Geräteanordnung und Schaltplan zum Nachweis der Konzentrationsabhängigkeit des Elektrodenpotentials

▼ **53** Zwei gleiche Kupfer/Kupfer(II)-Ionen-Elektroden werden kombiniert. Nach Anschließen eines Galvanometers ist eine davon zu erwärmen. Mit Hilfe des Galvanometers sind Spannung und Stromrichtung festzustellen (Abb. 36).

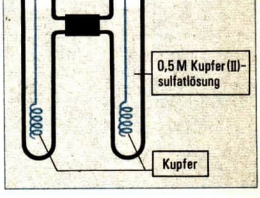


Abb. 36 Geräteanordnung zum Nachweis der Temperaturabhängigkeit des Elektrodenpotentials

56 Elektrochemische Spannungsreihe

Die Bestimmung von Elektrodenpotentialen ermöglicht Aussagen über die Gewinnung von elektrischer Energie aus chemischen Reaktionen.

Standardelektrodenpotentiale

Standardwasserstoffelektrode. Da Elektrodenpotentiale zwischen metallischer Phase und Elektrolytlösung prinzipiell nicht einzeln meßbar sind, werden zum Vergleich von Elektrodenpotentialen Bezugselektroden verwendet, bei denen sich das chemische Gleichgewicht zwischen den Phasen in kurzer Zeit und reproduzierbar einstellt.

Auf Vorschlag des Physikochemikers *Walter Nernst* wurde als Bezugselektrode die **Wasserstoffelektrode** eingeführt. Die wichtigsten Teile der Wasserstoffelektrode sind ein Platinblech, das von Wasserstoff umspült wird, und eine Säurelösung als Elektrolyt (Abb. 37). Das Platinblech ist zur Vergrößerung der Oberfläche mit einer porösen Platinschicht überzogen. Dadurch stellt sich am Platin, das bei der Reaktion an der Elektrode als Katalysator wirkt, das chemische Gleichgewicht schneller ein. Außerdem dient das Platinblech in Verbindung mit dem Zuführungsdraht als elektrischer Kontakt nach außen.

Der Potentialbildung liegt bei dieser Elektrode folgende chemische Reaktion zugrunde:

$$H_2 \rightleftarrows 2\,H^+ + 2\,e^-$$

Das Symbol H^+ steht hier zur Vereinfachung an Stelle von Hydronium-Ionen H_3O^+.

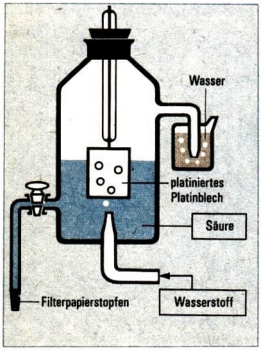


Abb. 37 Standardwasserstoffelektrode

Weil Elektrodenpotentiale nicht nur vom Stoff, sondern auch von der Konzentration der Ionen und der Temperatur abhängen, wird für Vergleichsmessungen bei einer genau festgelegten Konzentration und einem Wasserstoffdruck von $p \approx 10^5$ Pa gearbeitet. Das für diese Bedingung festgelegte Elektrodenpotential heißt **Standardelektrodenpotential.** Das Elektrodenpotential der Standardwasserstoffelektrode ist mit

$$E^{\ominus}_{H_2/2H^+} = 0{,}000\ V$$

bei einer Temperatur von $T = 298$ K festgelegt. ①

▶ **Die Standardwasserstoffelektrode dient als Bezugselektrode für die Bestimmung von Elektrodenpotentialen. Für das Elektrodenpotential der Standardwasserstoffelektrode ist festgelegt: $E^{\ominus}_{H_2/2H^+} = 0{,}000\ V$.**

Außer der Standardwasserstoffelektrode werden auch andere Elektroden als Bezugselektroden verwendet, deren Elektrodenpotential genau ermittelt wurde.

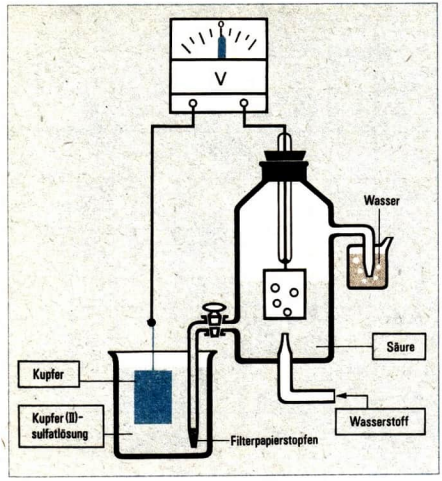


Abb. 38 Geräteanordnung zur Ermittlung des Standardelektrodenpotentials der Kupfer/Kupfer(II)-Ionen-Elektrode

Bestimmung von Standardelektrodenpotentialen. Zur Bestimmung von Elektrodenpotentialen wird die Standardwasserstoffelektrode mit der jeweiligen Elektrode kombiniert und die elektrische Spannung zwischen den beiden metallischen Phasen gemessen. Für die Kombination einer Kupfer/Kupfer(II)-Ionen-Elektrode mit der Standardwasserstoffelektrode (Abb. 38) sind folgende Symbole üblich:

Cu/Cu^{2+} // $2\,H^+/H_2$ (Pt) .

Das Symbol H_2 (Pt) bedeutet: Wasserstoff ist das Elektrodenmaterial. Der Doppelstrich // bedeutet: Grenze zwischen zwei verschiedenen Elektrolytlösungen. Um vergleichbare Meßergebnisse zu erhalten, müssen bei der Elektrode mit dem unbekannten Elektrodenpotential die Konzentration der Ionen und die Temperatur festgelegt werden. ②

▶ **Das Standardelektrodenpotential einer Elektrode ist die Spannung zwischen der Standardwasserstoffelektrode und einer Standard-Metall/Metallionen-Elektrode.**

Die elektrische Spannung zwischen den folgenden zwei Elektroden

Cu/Cu^{2+} // $2\,H^+/H_2$ (Pt)

beträgt unter Standardbedingungen (/ S. 112)

$E^{\ominus}_{Cu/Cu^{2+}} = +0{,}34\,V.$

① Erläutern Sie die Bedeutung der Standardwasserstoffelektrode!

② Beschreiben Sie das Prinzip der Bestimmung von Standardelektrodenpotentialen mit Hilfe der Standardwasserstoffelektrode!

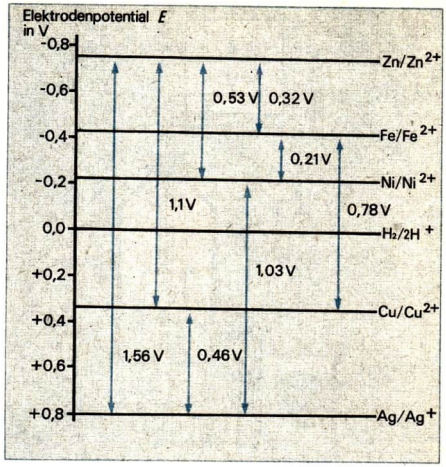


Abb. 39 Die Standardelektrodenpotentiale der Metall/Metall-Ionen-Elektroden in der elektrochemischen Spannungsreihe beziehen sich auf die Standardwasserstoffelektrode.

Die Spannung von +0,34 V ist das Standardelektrodenpotential folgender Redoxreaktion:

$$Cu \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2\,e^-.$$

Die Standardpotentiale können genutzt werden, um die elektrische Spannung zwischen 2 Elektroden zu berechnen und die Möglichkeit von Redoxreaktionen in wäßriger Lösung abzuschätzen (Abb. 39). Die Anordnung der Metall/Metall-Ionen-Elektroden in der Reihenfolge ihrer Standardelektro-

Tabelle 22 Elektrochemische Spannungsreihe von Metall/Metall-Ionen-Elektroden

Metall/Metall-Ionen-Elektrode	Standardelektrodenpotential $E^\ominus$ in V bei $T = 298$ K	Metall/Metall-Ionen-Elektrode	Standardelektrodenpotential $E^\ominus$ in V bei $T = 298$ K
Li/Li^+	−3,01	Cd/Cd^{2+}	−0,40
K/K^+	−2,92	Ni/Ni^{2+}	−0,23
Ca/Ca^{2+}	−2,84	Sn/Sn^{2+}	−0,14
Na/Na^+	−2,71	Pb/Pb^{2+}	−0,13
Mg/Mg^{2+}	−2,38	$H_2/2\,H^+$	±0,000
Al/Al^{3+}	−1,66	Cu/Cu^{2+}	+0,34
Zn/Zn^{2+}	−0,76	Ag/Ag^+	+0,80
Cr/Cr^{3+}	−0,71	Hg/Hg^{2+}	+0,85
Fe/Fe^{2+}	−0,44	Au/Au^{3+}	+1,42

denpotentiale, ergibt die **elektrochemische Spannungsreihe der Metalle** (Tab. 22). ①

Reduzierende Wirkung der Metalle wird kleiner →

unedle Metalle — edle Metalle

Li	K	Ca	Na	Mg	Al	Zn	Cr	Fe	Cd	Ni	Sn	Pb	Cu	Ag	Au
Li^+	K^+	Ca^{2+}	Na^+	Mg^{2+}	Al^{3+}	Zn^{2+}	Cr^{3+}	Fe^{2+}	Cd^{2+}	Ni^{2+}	Sn^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}	Ag^+	Au^{3+}

Oxydierende Wirkung der Metall-Ionen steigt →

Standardelektrodenpotential der Metall/Metall-Ionen-Elektroden wird größer →

▶ **Die elektrochemische Spannungsreihe der Metalle entsteht durch die Anordnung der Metall/Metall-Ionen-Elektroden in der Reihenfolge der Standardelektrodenpotentiale.**

Außer für Metalle sind auch für andere Stoffe und generell für Redoxreaktionen Standardelektrodenpotentiale ermittelt und tabellarisch erfaßt worden.

Daniell-Element

Aufbau und Prinzip. Die elektrochemische Spannungsreihe der Metalle ist eine wesentliche Grundlage für die Konstruktion elektrochemischer Spannungsquellen. Eine der ältesten technisch genutzten elektrochemischen Spannungsquellen ist das Daniell-Element. Es besteht aus einer Kupfer/Kupfer(II)-Ionen-Elektrode und einer Zink/Zink-Ionen-Elektrode:

Cu/Cu^{2+} // Zn^{2+} / Zn

▶ **Eine Kombination von Elektroden wie Metall/Metall-Ionen-Elektroden heißt galvanisches Element oder galvanische Zelle. Die elektrische Spannung zwischen den metallischen Phasen heißt Zellspannung.**

Die Zellspannung eines galvanischen Elementes ist gleich der Differenz der Elektrodenpotentiale der Elektroden, aus denen es aufgebaut ist. Unter Standardbedingungen gilt für das Daniell-Element:

$$\Delta E = E^{\ominus}_{Cu/Cu^{2+}} - E^{\ominus}_{Zn/Zn^{2+}}$$
$$\Delta E = +0{,}34\ V - (-0{,}76\ V)$$
$$\Delta E = +1{,}1\ V$$

Die Zellspannung des Daniell-Elements beträgt $\Delta E = +1{,}1\ V$.

① Wie kommt die elektrochemische Spannungsreihe der Metalle zustande?

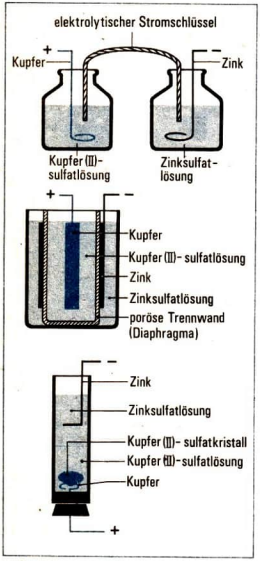


Abb. 40 Beim Daniell-Element bestehen verschiedene Möglichkeiten, das Vermischen der beiden Elektrolytlösungen zu verhindern.

▼ 54 Nach Abbildung 40 (oben) oder 40 (unten) ist ein Daniell-Element aufzubauen. Zellspannung und Stromrichtung sind zu ermitteln (↗ Ch-SE, Experiment 26, S. 41).

▼ 55 Überprüfen Sie, ob beim Eintauchen der Metalle Magnesium, Zink, Blei, Eisen und Kupfer in Salzlösungen, die jeweils Magnesium-, Zink-, Blei-, Eisen-, Kupfer(II)- oder Silber-Ionen enthalten, elektrochemische Fällungen stattfinden (↗ Ch-SE, Experiment 27, S. 43)!

▼ 56 Zink beziehungsweise Eisen ist mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure zu versetzen.

Reaktionen an den Elektroden und Zellreaktion. Sobald der Stromkreis geschlossen wird, finden folgende Reaktionen an den Elektroden statt:

Zinkelektrode:	$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$	Oxydation
Kupferelektrode:	$Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu$	Reduktion
Gesamtreaktion (Zellreaktion):	$Cu^{2+} + Zn \longrightarrow Zn^{2+} + Cu$	Redoxreaktion

Die Zinkelektrode ist der Minuspol des galvanischen Elements und zugleich die Anode. An der Zinkelektrode findet eine Oxydationsreaktion statt.
Die Kupferelektrode ist der Pluspol des galvanischen Elements und zugleich die Katode. An der Kupferelektrode findet eine Reduktionsreaktion statt.
Die Gesamtreaktion (Zellreaktion) ist eine freiwillig verlaufende Redoxreaktion. ①

Durch die freiwillig bei geschlossenem Stromkreis ablaufenden chemischen Reaktionen wird in einem galvanischen Element chemische Energie in elektrische Energie umgewandelt (Experiment 54). Die **chemische Energie** ist der Teil der inneren Energie eines stofflichen Systems, der durch chemische Bindungen repräsentiert wird. Bei freiwillig verlaufenden chemischen Reaktionen kann durch Umbau von Bindungen ein Teil dieser chemischen Energie in nutzbare andere Energieformen umgewandelt werden. ②
Ein Vermischen der Elektrolytlösungen muß vermieden werden, weil sonst Kupfer(II)-Ionen an das Zink gelangen und dort unerwünschte Redoxreaktionen auslösen. Um den elektrischen Kontakt zwischen den Lösungen herzustellen, aber das Vermischen der Elektrolytlösungen weitgehend zu verhindern, ist entweder ein elektrolytischer Stromschlüssel, eine poröse Wand (Diaphragma) zwischen den Elektrolytlösungen oder ein Überschichten der Elektrolytlösungen notwendig (Abb. 40).

▶ **Galvanische Elemente oder galvanische Zellen sind elektrochemische Spannungsquellen, die durch Kombination von Metall/Metall-Ionen-Elektroden hergestellt werden. Bei geschlossenem Stromkreis finden an den Elektroden chemische Reaktionen statt, in deren Verlauf chemische Energie in elektrische Energie umgewandelt wird.**

Elektrochemische Reaktionen

Unter **elektrochemischen Reaktionen** versteht man Redoxreaktionen an einer Phasengrenzfläche, zum Beispiel zwischen einem Metall und einer Elektrolytlösung. Dabei erfolgt ein Ladungstransport über die Phasengrenze.

Elektrochemische Fällung von Metallen. Aus der elektrochemischen Spannungsreihe läßt sich ableiten: Die Tendenz eines Metalls, Ionen zu bilden, ist um so größer, je kleiner das Standardelektrodenpotential der entsprechenden Metall/Metall-Ionen-Elektrode ist.

Taucht man ein Metall mit einem niedrigen Standardelektrodenpotential in eine Elektrolytlösung, die Metall-Ionen eines Metalles mit einem höheren Standardelektrodenpotential enthält, so findet eine Redoxreaktion statt. Aus dem Metall mit dem niedrigen Elektrodenpotential bilden sich Metall-Ionen, die in Lösung gehen (Oxydation). Die Metall-Ionen aus der Lösung werden als Metall abgeschieden (Reduktion).

■ $Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ Oxydation

$Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu$ Reduktion

$Zn + Cu^{2+} \longrightarrow Zn^{2+} + Cu$ Redoxreaktion

Im umgekehrten Falle findet keine Reaktion statt (Experiment 55). ③ ④

▶ **Durch Metalle mit niedrigem Standardelektrodenpotential (unedle Metalle) können Metalle mit höherem Standardelektrodenpotential (edlere Metalle) aus ihren Metallsalzlösungen ausgefällt werden.**

Die elektrochemische Fällung von Metallen heißt in der Technik Zementation. Diese Art der Fällung von Metallen wird technisch zur Gewinnung und Rückgewinnung von Edelmetallen angewandt. So läßt sich durch Zugabe von Zinkpulver zu gebrauchtem Fixierbad das gelöste Silber zurückgewinnen. ⑤ ⑥

Entwicklung von Wasserstoff aus verdünnter Säure durch unedle Metalle. Verdünnte Säuren reagieren mit unedlen Metallen. Diese Reaktionen sind ebenfalls mit der elektrochemischen Spannungsreihe erklärbar. Unedle Metalle haben ein kleineres Standardelektrodenpotential als Wasserstoff. Daher findet beim Eintauchen eines unedlen Metalls in eine verdünnte Säure zum Beispiel folgende chemische Reaktion statt (Experiment 56):

■ $Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ Oxydation

$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$ Reduktion

$Zn + 2H^+ \longrightarrow Zn^{2+} + H_2$ Redoxreaktion

▶ **Da Wasserstoff gegenüber unedlen Metallen ein größeres Standardelektrodenpotential hat, reagieren verdünnte Säurelösungen mit unedlen Metallen unter Wasserstoffentwicklung.**

① Beschreiben Sie den Aufbau und die Funktion eines Daniell-Elements!

② Berechnen Sie die Zellspannung eines galvanischen Elements aus einer Silber- und einer Zinkelektrode!

③ Entscheiden Sie anhand der elektrochemischen Spannungsreihe, ob durch Eisen Kupfer aus einer Kupfer(II)-salzlösung gefällt werden kann! Entwickeln Sie für die vermutete Redoxreaktion die chemische Gleichung!

④ Erklären Sie, weshalb sich Kupfer nicht in einer verdünnten Säure löst!

⑤ Berechnen Sie die Masse an Zinkpulver, die mindestens eingesetzt werden muß, um aus 50 l gebrauchtem Fixierbad mit einem Silberanteil von $5\ g \cdot l^{-1}$ das Silber zu fällen! Entwickeln Sie für die Redoxreaktion die chemische Gleichung!

⑥ Das Herstellen von Leiterplatten erfolgt in vielen Fällen dadurch, daß man das frei liegende Kupfer mit Eisen(III)-Ionen reagieren läßt. Entwickeln Sie für diese Reaktion die chemische Gleichung! Erklären Sie mit Hilfe der nachfolgend genannten Standardelektrodenpotentiale den freiwilligen Ablauf dieser chemischen Reaktion!

$Cu \longrightarrow Cu^{2+} + 2e^-$

$E^{\ominus}_{Cu/Cu^{2+}} = +0{,}34\ V$

$Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + e^-$

$E^{\ominus}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = +0{,}77\ V$

Durch Einleiten von Luft werden die Eisen(II)-Ionen wieder zu Eisen(III)-Ionen oxydiert. Entwickeln Sie für diese Reaktion die chemische Gleichung!

57 Elektrochemische Korrosion

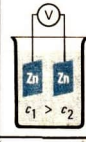
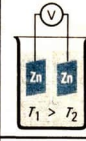
Bildung von Lokalelementen

Es gibt chemische, insbesondere elektrochemische Reaktionen, durch die der Volkswirtschaft großer Schaden entsteht. Das sind Redoxreaktionen, in deren Verlauf eine Zerstörung metallischer Werkstoffe von der Oberfläche her erfolgt. Diese Vorgänge werden unter der Bezeichnung **Korrosion** zusammengefaßt. Maschinen, Fahrzeuge und andere Produkte aus Metallen und Metallegierungen werden bei ungenügender Pflege vorzeitig durch die Wirkung der Korrosion unbrauchbar. Nach vorliegenden Schätzungen wird mehr als ein Viertel der jährlichen Produktion an metallischen Werkstoffen durch Korrosion zerstört.

▶ **Korrosion ist der zerstörende Angriff an einem Metall durch chemische, insbesondere elektrochemische Reaktionen des Metalls mit Stoffen der Nachbarphasen.**

Hauptursache für die elektrochemische Korrosion ist die Bildung galvanischer Elemente. Es gibt drei Arten von galvanischen Elementen (Tab. 23).

Tabelle 23 Arten von galvanischen Elementen

Bezeichnung	Daniell-Element	Konzentrations-Element	Temperatur-Element
Aufbau			
Elektrodenmaterial	verschieden	gleich	gleich
Konzentration der Elektrolytlösung	gleich	verschieden	gleich
Temperatur der Elektrolytlösung	gleich	gleich	verschieden

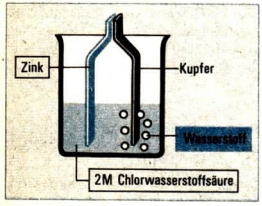


Abb. 41 Geräteanordnung zur Demonstration der Wirkung eines Lokalelements (Modell eines Lokalelements)

Die galvanischen Elemente, die die Korrosion hervorrufen, heißen **Lokalelemente,** weil sie einen engbegrenzten Raum einnehmen. Durch metallisch kurzgeschlossene Elektroden ist der Außenwiderstand dieser galvanischen Elemente prak-

tisch null. Solange eine Elektrolytlösung vorhanden ist, laufen die zerstörend wirkenden Redoxreaktionen kontinuierlich ab. Am häufigsten sind Lokalelemente mit unterschiedlichem Elektrodenmaterial. Die Wirkungsweise eines solchen Lokalelements entspricht der des Daniell-Elements. Ein solches Lokalelement kann entstehen, wenn Zink und Kupfer elektrisch kurzgeschlossen in einem Werkstück vorhanden sind (Abb. 41). Aus der Zinkelektrode bilden sich Zink-Ionen, während die Kupferelektrode praktisch unverändert bleibt, an dieser Elektrode wird Wasserstoff abgeschieden (Experimente 57 und 58).
①②③

▶ Hauptursache für die elektrochemische Korrosion ist die Bildung von Lokalelementen.

Die Korrosion beruht im wesentlichen auf elektrochemischen Reaktionen. Korrosion kann demzufolge eintreten, wenn auf der betreffenden Metalloberfläche eine Elektrolytlösung vorhanden ist. Eine Elektrolytlösung bildet sich durch Kondensation von Luftfeuchtigkeit in Zusammenhang mit anderen Bestandteilen der Luft, wie Kohlendioxid, Schwefeldioxid und Sauerstoff. Die Korrosionsgeschwindigkeit v_K wird allgemein in Gramm je Quadratmeter und Tag angegeben (Tab. 24).

Tabelle 24 Einfluß äußerer Bedingungen auf die Korrosionsgeschwindigkeit v_K

Umgebung	Korrosionsgeschwindigkeit v_K in $g \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$ bei		
	Stahl	Zink	Kupfer
Industrieatmosphäre	0,15	0,1	0,029
Meeresatmosphäre	0,29	0,031	0,032
Erdboden	0,5	0,3	0,07
Meerwasser	2,5	1,0	0,8

Beispiele für die elektrochemische Korrosion

Korrosion an verzinntem Stahlblech. Zinn hat ein relativ hohes Standardelektrodenpotential von $E^{\ominus}_{Sn/Sn^{++}} = -0{,}14$ V. Es wird von Lebensmitteln praktisch nicht angegriffen und beeinträchtigt nicht deren Geschmack. Zinn ist daher als Überzugsmetall für Stahlblechgefäße geeignet, in denen Lebensmittel aufbewahrt (Konservendosen) oder angerichtet werden sollen (Teigschüsseln, Rühr- und Knetwerke).

▼ 57 Eine Kombination aus einem Zink- und einem Kupferblechstreifen ist in verdünnte Chlorwasserstoffsäure einzutauchen.

▼ 58 In 2 Reagenzgläsern (Abb. 42) wird reines Zink mit 4 M Chlorwasserstoffsäure zur Reaktion gebracht. Das Stoffgemisch in einem Reagenzglas ist mit einigen Kristallen Kupfer(II)-sulfat zu versetzen. Die Zeit bis zur Entwicklung von 20 ml Wasserstoff aus beiden Reagenzgläsern ist zu messen.

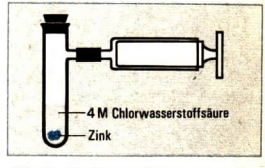


Abb. 42 Geräteanordnung zur Demonstration der Wirkung von Lokalelementen auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Reaktion von Zink mit Chlorwasserstoffsäure

① Erläutern Sie das Wesen und die Ursache der Korrosion der Metalle!

② An welcher Elektrode ist bei dem Modell-Lokalelement vorwiegend Gasentwicklung zu beobachten! Erklären Sie diese Erscheinung! Entwickeln Sie die chemischen Gleichungen für die ablaufenden chemischen Reaktionen!

③ Führen Sie die Reaktion von Zink mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure zum Vergleich einmal ohne und einmal mit einem Zusatz von Kupfer(II)-sulfat aus!
Erklären Sie die unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten! Gehen Sie dabei von Ihren Beobachtungen an der Zinkoberfläche aus!

Zinn verleiht dem Stahlblech einen zuverlässigen Korrosionsschutz, solange die Zinnschicht nicht beschädigt ist. Sobald die Zinnschicht verletzt wird, kommt es an der betreffenden Stelle zur Bildung von Lokalelementen, es tritt Korrosion ein. Da Eisen ein kleineres Standardelektrodenpotential als Zinn hat, bildet Eisen die Anode. Eisen geht in Form von Eisen(II)-Ionen in Lösung. Durch die Einwirkung von Sauerstoff der Luft und von Wasser entsteht Eisen(III)-hydroxid. In vereinfachter Form können die chemischen Reaktionen am beschädigten Zinnüberzug durch folgende chemische Gleichungen beschrieben werden (Abb. 43):

Anode: $Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2\,e^-$ Oxydation

Folgereaktion:

$4Fe^{2+} + 10H_2O + O_2 \longrightarrow 4\,Fe(OH)_3 + 8\,H^+$ Oxydation durch Sauerstoff der Luft

Katode: $2\,H^+ + 2\,e^- \longrightarrow H_2$ Reduktion

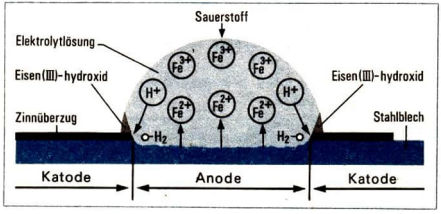


Abb. 43 Schematische Darstellung der Korrosion an verzinntem Stahlblech

In ähnlicher Weise tritt Korrosion bei allen Metallen auf, die ein größeres Standardelektrodenpotential haben als Eisen, wie beispielsweise bei Kupfer oder Nickel.

Korrosion an verzinktem Stahlblech. Zink wird als Überzugsmetall für Stahlteile vorzugsweise verwendet, wenn ein Langzeitschutz gegenüber den Einwirkungen der Luft gewährleistet werden soll, wie bei Dachrinnen, Gittermasten, Blechdächern. Für Gefäße, in denen Lebensmittel aufbewahrt oder angerichtet werden sollen, eignet sich verzinktes Stahlblech nicht. Zink wird durch Säuren gelöst, weil es ein niedriges Standardelektrodenpotential hat. Die gebildeten Salze haben Giftwirkung und beeinträchtigen den Geschmack von Speisen. Die Anwendung von Zink ist für diesen Zweck daher gesetzlich verboten. Zink gewährleistet einen dauerhaften Schutz gegenüber atmosphärischen Einflüssen:

1. Unter der Einwirkung von Sauerstoff der Luft und Wasser bildet sich auf der Zinkoberfläche eine dichte, gut schützende Oxidschicht.

2. Bei Verletzung der Zinkschicht schreitet die Korrosion nur langsam voran, weil bei der Ausbildung von Lokalelementen Eisen die Katode bildet.

Wird der Zinküberzug eines verzinkten Stahlbleches verletzt, so bilden sich aus Zink Zink-Ionen, am Eisen scheidet sich Wasserstoff ab. Es kommt bei kleinen Oberflächenbeschädigungen daher nicht zum Rosten des Stahls. Unter günstigen Umständen können sogar Zink-Ionen, die durch Oxydation an der Zinkelektrode gebildet wurden, an der Eisenoberfläche entladen werden. Die Schadensstelle „verheilt" wieder, allerdings nur mit einer sehr dünnen und porösen Zinkschicht. Die stattfindenden chemischen Reaktionen lassen sich vereinfacht durch folgende chemischen Gleichungen beschreiben (Abb. 44): ①

$$\text{Anode: } Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2\,e^- \quad \text{Oxydation}$$

$$\left.\begin{array}{l} \text{Katode: } 2\,H^+ + 2\,e^- \longrightarrow H_2 \\ \text{und gegebenenfalls:} \\ \qquad Zn^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Zn \end{array}\right\} \text{Reduktion}$$

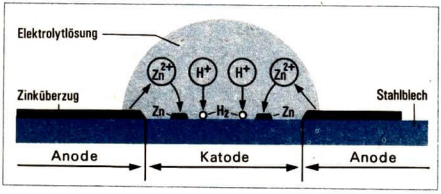


Abb. 44 Schematische Darstellung der Korrosion an verzinktem Stahlblech

Rosten von Eisenwerkstoffen. Eisenwerkstoffe, wie unlegierter Stahl, niedrig legierter Stahl und Grauguß, unterliegen im ungeschützten Zustand relativ stark der Korrosion. Der kompliziert verlaufende Prozeß der Korrosion an Eisenwerkstoffen heißt **Rosten.** Ursache für das Rosten sind Sauerstoff, Luftfeuchtigkeit und Kohlendioxid sowie die Bildung von Lokalelementen in Wasserinseln auf der Metalloberfläche (Abb. 45). Schon nach wenigen Stunden ist am Rande von Wasserinseln auf der Eisenoberfläche die beginnende Rostbildung zu beobachten.

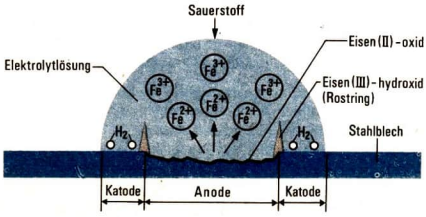


Abb. 45 Schematische Darstellung des Rostens von Eisenwerkstoffen

① Vergleichen Sie die Korrosionserscheinungen an verzinntem und verzinktem Stahlblech!

Sehr vereinfacht dargestellt laufen dabei folgende chemischen Reaktionen ab:

1. Durch den gelösten Sauerstoff im Wasser beginnt die Oxydation der Eisenoberfläche.

$$2\,Fe + O_2 \longrightarrow 2\,FeO$$

2. Die chemische Reaktion zwischen Eisen und dem gelösten Sauerstoff führt zu einer Konzentrationserniedrigung des Sauerstoffs im Zentrum der Wasserinsel. Dadurch entsteht ein galvanisches Element, weil das Konzentrationsgefälle durch den Sauerstoffumsatz im Zentrum und die Sauerstoffzufuhr an der Grenze zwischen Luft und Wasser aufrecht erhalten wird.
Das Metall im Zentrum der Wasserinsel wird zur Anode, am Rand der Wasserinsel wird das Metall zur Katode. Im Zentrum der Wasserinsel werden Eisen(II)-Ionen gebildet.

Anode: $Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2\,e^-$ Oxydation

Katode: $2\,H^+ + 2\,e^- \longrightarrow H_2$ Reduktion

3. Unter dem Einfluß von Sauerstoff und Wasser bilden sich hellbraunes Eisen(III)-hydroxid und wasserhaltiges rotbraunes Eisen(III)-oxid, die sich am Rande der Wasserinsel als brauner Belag absetzen.

$$4\,Fe^{2+} + 10\,H_2O + O_2 \longrightarrow 4\,Fe(OH)_3 + 8\,H^+$$

Da die Größe der Wasserinseln durch Kondensieren und Verdampfen zeitlich wechselt, erscheint die Korrosion meist gleichmäßig flächenhaft.
Rost ist ein poröser Stoff mit geringer Festigkeit, daher wird die weitere Korrosion durch eine gebildete Rostschicht nicht behindert. ① ②

▶ **Das Rosten von Eisenwerkstoffen beruht vor allem auf der Einwirkung von Sauerstoff und der Ausbildung von Lokalelementen. Es bildet sich Eisen(III)-oxid mit unterschiedlichem Wasseranteil.**

Möglichkeiten des Korrosionsschutzes

Werkstoffauswahl und Konstruktion. Die Verhinderung der Korrosion beginnt bereits bei der Auswahl geeigneter Werkstoffe für die Konstruktion und die Produktion von Maschinen, Bauwerken, Werkzeugen, Behältern und Rohrleitungen. Folgende Grundsätze sollten beachtet werden:

1. Einsatz von korrosionsbeständigen beziehungsweise korrosionsarmen Metallen oder Einsatz von Plasten und keramischen Werkstoffen, die nicht der Korrosion unterliegen,
2. Anbringen einer nichtleitenden Schicht aus Lack oder Bitumen an der Grenze zweier Metalle mit unterschiedlichem Standardelektrodenpotential, wie bei der Aluminium-Kupferklemme zum Verbinden von Aluminium- mit Kupferkabeln,

① Erläutern Sie den Vorgang des Rostens bei Eisenwerkstoffen!

② Weshalb tritt beim Eisen eine ständig fortschreitende Korrosion (Rosten) ein, während bei Zink und Aluminium außer einer oberflächlichen Oxydation keine weitere Korrosion zu beobachten ist?

3. Anbringen von wirksamen Korrosionsschutzschichten bereits vor und während der Montage,
4. Vermeiden von Konstruktionen mit Stellen, in denen sich Wasser ansammeln und nicht abfließen oder verdampfen kann.

▶ **Der Korrosionsschutz beginnt bereits mit der Auswahl geeigneter Werkstoffe und bei der Konstruktion von Maschinen und Geräten.**

Korrosionsschutzschichten. Aus ökonomischen Gründen ist es in den meisten Fällen notwendig, für den Bau von Geräten und Maschinen Metalle einzusetzen, die der Korrosion unterliegen. Um eine optimale Nutzungsdauer zu erzielen, sind dem Verwendungszweck angepaßte Korrosionsschutzschichten aufzubringen.
Die billigste Oberflächenbehandlung zur Verhinderung oder Verzögerung der Korrosion sind **Anstriche.** Die Haltbarkeit von Anstrichen setzt eine metallisch saubere fett- und oxidfreie Oberfläche voraus. Die Vorbehandlung, die in den meisten Fällen durch Strahlen mit Stahlkies erfolgt, ist entscheidend für die Wirksamkeit der Anstriche. Es werden hauptsächlich Ölfarben, Alkydharzfarben, Nitrofarben und Polyurethananstrichstoffe eingesetzt. Häufig bestehen die Anstriche aus einem oder mehreren Grund- und Deckanstrichen.
Durch Eintauchen in geschmolzenes Metall (Feuerverzinken), auf galvanischem Wege, durch Aufdampfen, durch Aufspritzen von flüssigem Metall oder durch Aufwalzen von Metallblechen (Plattieren) können **Metallüberzüge** auf das Grundmetall aufgebracht werden. Die Art des Überzugsmetalls und die Schichtdicke müssen dem jeweiligen Verwendungszweck angepaßt sein. Einen besonders wirksamen Korrosionsschutz gewähren Zink- und Aluminiumüberzüge. Ein Überzug mit Chrom ist gut polierbar und vor allem dekorativ wirksam.
Einige Metalle, darunter Aluminium, bilden an der Luft dichte **Oxidschichten.** Der Korrosionsschutz bei Aluminium erfolgt daher vorzugsweise durch eine elektrolytische Oxydation der Aluminiumoberfläche. Dadurch entsteht eine relativ dicke, gut schützende Oxidschicht. Das Verfahren heißt **Aloxidierung.** Meist wird diese Schicht nachfolgend imprägniert, um vorhandene Poren zu schließen. Durch Einbringen von Farben können derartige Oberflächen dekorativ gestaltet werden.
Ein wirksamer Korrosionsschutz ist an solchen Teilen notwendig, die sich im Wasser befinden oder im Boden lagern. Diese Teile können zur Katode gemacht werden. Ein solcher **elektrochemischer Schutz** ist bei Schiffen, unterirdischen Behältern, aber auch bei Badeöfen aus Stahlblech möglich. Dabei wird mit einer Opferanode aus einem Metall gearbeitet, das ein kleineres Standardelektrodenpotential hat als der betreffende metallische Werkstoff (Abb. 46). Der Schutz beruht darauf, daß das Metall ein niedriges Elektrodenpotential

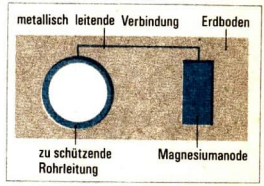


Abb. 46 Stahlteile können durch elektrochemischen Schutz vor Korrosion bewahrt werden.

① Welche Maßnahmen verhindern oder verzögern die Korrosion der Metalle?

② Begründen Sie, weshalb eine Verchromung einen besseren Korrosionsschutz als eine Vernickelung von Stahlblech gewährleistet!

③ Erläutern Sie das Prinzip des elektrochemischen Korrosionsschutzes!

④ Erläutern Sie anhand aktueller Beispiele die volkswirtschaftliche Bedeutung des Korrosionsschutzes!

⑤ Weisen Sie durch Aufstellen der Einheitengleichung nach, daß F in der Gleichung $F = e \cdot E$ eine Kraft ist!

⑥ Erklären Sie die Unterschiede in der Leitfähigkeit der im Experiment untersuchten Stoffe (↗ Experiment 59)!

gegenüber seiner Umgebung bekommt. Dadurch wird einerseits die Oxydation des Metalls verhindert, andererseits die Wirkung entstehender Lokalelemente aufgehoben. ① ② ③

Volkswirtschaftliche Bedeutung des Korrosionsschutzes. In der DDR entstehen der Volkswirtschaft jährlich über 10 Milliarden Mark Schäden durch Korrosion. 30000 Werktätige der DDR arbeiten daran, jährlich etwa $290 \cdot 10^6$ m² Stahloberfläche vor Korrosion zu schützen – das ist etwa die 2,5fache Fläche des Müritzsees. Ohne diese Maßnahmen würden etwa 150 kt Stahl der Volkswirtschaft durch Rosten verloren gehen. Um Korrosionsschäden zu verringern, werden vielfältige Maßnahmen ergriffen. Beispiele dafür sind:

1. Produktion von 100 kt Anstrichstoffen je Jahr für den Korrosionsschutz.
2. Einsatz von korrosionsträgen Stählen im Metalleichtbau (z. B. bei der Montage von Rohrbrücken für die Chemieindustrie und für Heizungsanlagen, beim Bau von Gittermasten für die Übertragung von Elektroenergie). Dadurch können erhebliche Kosten für Anstricharbeiten eingespart werden.
3. Anwendung neuer Verfahren zum Aufbringen dauerhafter metallischer und Plastschichten.
4. Planmäßige Instandhaltung von Produkten und Anlagen aus Metall und Metallegierungen in der Industrie und in Wohnbereichen.

Diese Beispiele zeigen, daß es sehr notwendig ist, Wesen und Ursachen von Korrosionserscheinungen zu erforschen, durch Werkstoffauswahl und Konstruktion die Korrosion weitgehend zu verhindern und durch Korrosionsschutzmaßnahmen an nicht korrosionsbeständigen Metallen die Korrosion zu verhindern oder zu verzögern. ④

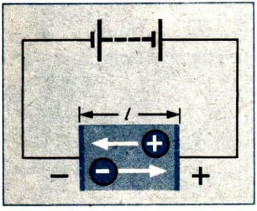


Abb. 47 Schematische Darstellung der Wirkung eines elektrischen Feldes auf bewegliche Ladungsträger

Elektrolyse

Die Wirkung des elektrischen Stroms auf Elektrolytlösungen und Elektrolytschmelzen ist ein wichtiges Anwendungsgebiet der Elektrochemie. Diese Wirkung wird vor allem genutzt zur Produktion von Stoffen, wie Natronlauge, Chlor, Aluminium, Zink, zur Feinreinigung von Metallen, wie Kupfer, Zink, Aluminium, und zur quantitativen Bestimmung von Bestandteilen in Elektrolyten.

58 Vorgänge bei der Elektrolyse

Die Anwendung von Elektroenergie zur Produktion von Stoffen und zur Analyse von Elektrolytlösungen erfordert Kenntnisse über die elektrischen Leitungsvorgänge in Elektrolytlösungen und Elektrolytschmelzen sowie über den Stoff- und Energieumsatz an den Elektroden.

Elektrolytische Leitfähigkeit

Modell der elektrischen Leitung in Elektrolytlösungen. Wassermoleküle, Verbände von Wassermolekülen und hydratisierte Ionen bewegen sich in einer Elektrolytlösung regellos. Wirkt ein äußeres elektrisches Feld auf die Elektrolytlösung (Abb. 47), so überlagert sich der regellosen Bewegung der hydratisierten Ionen eine gerichtete Bewegung, weil das elektrische Feld E auf die Ionen mit der Ladung e eine Kraft F ausübt (Experiment 59). ⑤ ⑥

$$F = e \cdot E$$

$$F = e \cdot \frac{U}{l}$$

▶ **Durch die Kraftwirkung eines äußeren elektrischen Feldes wandern die Ionen in Richtung der Elektroden. Die Kationen wandern im elektrischen Feld zur Katode, die Anionen zur Anode.**

Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen. Die Bewegung der Ionen durch das elektrische Feld läßt sich direkt beobachten, wenn eine Ionenart die Lösung farbig erscheinen läßt. Das ist zum Beispiel bei Kaliumpermanganatlösung der Fall (Experiment 60, S. 126). Die Wanderung der Ionen ist auch mit Hilfe eines Modellexperiments anschaulich darstellbar, bei dem ein Quecksilbertropfen in einer Natriumnitratlösung der Wirkung eines elektrischen Feldes ausgesetzt wird (Experiment 61, S. 126). Der Quecksilbertropfen verhält sich wie ein Kation, weil sich seine Oberfläche in Natriumnitratlösung mit Natrium-Ionen bedeckt. Aus der Bewegung des Quecksilbertropfens im elektrischen Feld ist zu vermuten, daß zwischen

▼ **59** Mit einem Leitfähigkeitsprüfer wird die Leitfähigkeit folgender Proben verglichen: Destilliertes Wasser, Leitungswasser, 0,1 M Chlorwasserstoffsäure, 0,1 M Natriumhydroxidlösung, 0,1 M Äthansäure, 0,1 M Ammoniaklösung, 0,1 M Natriumchloridlösung (Abb. 48).

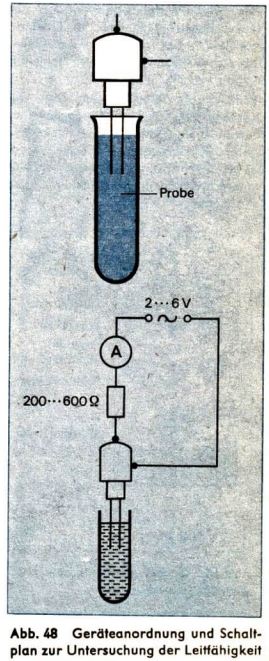


Abb. 48 Geräteanordnung und Schaltplan zur Untersuchung der Leitfähigkeit von Flüssigkeiten

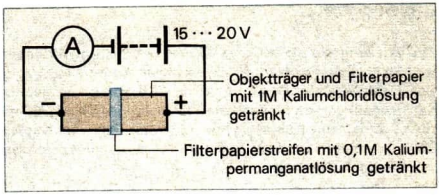


Abb. 49 Geräteanordnung und Schaltplan zum Nachweis der Ionenwanderung

▼ **60** Mit Hilfe der Experimentieranordnung (Abb. 49) ist die Wanderung von Permanganat-Ionen im elektrischen Feld zu beobachten. Aus der Richtung der angelegten Spannung und der Wanderungsrichtung der Permanganat-Ionen ist die negative Ladung dieser Ionen zu bestätigen.

▼ **61** Mit Hilfe der Experimentieranordnung nach Abbildung 50 ist die Bewegung eines Quecksilbertropfens in einer Natriumnitratlösung unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes zu beobachten. Aus der Wanderungsrichtung des Quecksilbertropfens und der Richtung des elektrischen Feldes ist zu bestätigen, daß sich der Quecksilbertropfen wie ein Kation verhält.

▼ **62** Kupfer(II)-sulfatlösung ist mit Kupferelektroden nach der Experimentieranordnung (Abb. 51) zu elektrolysieren. Die Bewegung des Schwimmers ist bei verschiedenen Stromstärken und unterschiedlichen Stromrichtungen zu beobachten.

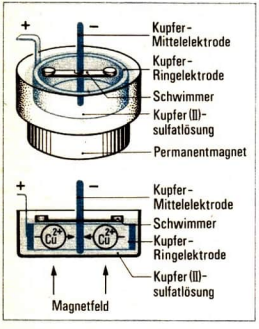


Abb. 51 Geräteanordnung zum Nachweis der Ionenreibung

Abb. 50 Geräteanordnung und Schaltplan zur Demonstration der Ionenwanderung mit Hilfe eines Quecksilbertropfens

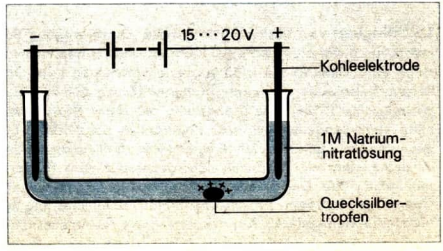
dem bewegten Quecksilbertropfen und den Molekülen des Lösungsmittels Reibung auftritt. Das gilt auch für andere Elektrolytlösungen (Experiment 62). ① ② ③

Reaktionen an den Elektroden

Sobald auf eine Metall/Metall-Ionen-Elektrode von außen eine Spannung wirksam wird, kommt es zur Störung des Gleichgewichts zwischen den Phasen. Die äußere Spannung verursacht einen Übertritt von Ladungsträgern durch die elektrochemische Doppelschicht entsprechend ihrer Richtung.
Die Katode ist die Elektrode, an der als Folge des gerichteten Ladungsübertritts Reduktionsreaktionen stattfinden.

■

Reaktionen an der Katode	Beispiele
Reduktion von Kationen der Elektrolytlösung	$Cu^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Cu$ $2\,H^+ + 2\,e^- \longrightarrow H_2$
Reduktion von Molekülen	$2\,H_2O + 2\,e^- \longrightarrow 2\,OH^- + H_2$



Die Anode ist die Elektrode, an der Oxydationsreaktionen stattfinden.

Reaktionen an der Anode	Beispiele
Oxydation von Anionen der Elektrolytlösung	$2\,Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2\,e^-$ $4\,OH^- \longrightarrow 2\,H_2O + O_2 + 4\,e^-$
Oxydation des Metalls, aus dem die Anode besteht	$Cu \longrightarrow Cu^{2+} + 2\,e^-$
Oxydation von Molekülen	$2\,H_2O \longrightarrow O_2 + 4\,H^+ + 4\,e^-$

Sind verschiedene Kationen, Anionen und Moleküle in einer Elektrolytlösung vorhanden, so hat diejenige Reaktion den Vorrang, die eine geringere Spannung erfordert. Eine Abschätzung der Rangfolge der möglichen Elektrodenreaktionen ist mit Hilfe der elektrochemischen Spannungsreihe möglich. Enthält eine Elektrolytlösung Kupfer(II)- und Zink-Ionen, so werden zuerst die Kupfer(II)-Ionen entladen, weil eine Kupfer/Kupfer(II)-Ionen-Elektrode ein größeres Standardelektrodenpotential hat als eine Zink/Zink-Ionen-Elektrode.

▶ **Wirkt auf eine Metall/Metall-Ionen-Elektrode eine Spannung, so findet ein gerichteter Übertritt von Ladungsträgern zwischen den Phasen statt. Dabei erfolgen an der Katode Reduktionsreaktionen, an der Anode Oxydationsreaktionen.**

Elektrolyse in wäßriger Lösung

Begriff der Elektrolyse. Wird über Elektroden an eine Elektrolytlösung eine elektrische Spannung angelegt, so erfolgt zwischen den Elektroden ein Ladungstransport durch die gerichtete Bewegung der vorhandenen hydratisierten Kationen und Anionen. An den Elektroden finden elektrochemische Reaktionen statt. Der Gesamtvorgang wird als **Elektrolyse** bezeichnet. ④

▶ **Die Elektrolyse ist eine Redoxreaktion, die durch Zufuhr von elektrischer Energie erfolgt. Räumlich getrennt finden dabei Reduktionsreaktionen an der Katode und Oxydationsreaktionen an der Anode statt.**

① Erläutern Sie anhand einer Skizze den Einfluß eines senkrecht auf die Bewegungsrichtung der positiven Ladungsträger (Kationen) wirkenden Magnetfeldes (elektromotorisches Prinzip)!

② Führen Sie die Elektrolyse von Kupfer(II)-sulfatlösung mit Kupferelektroden mit Hilfe der Experimentieranordnung (Abb. 51) aus (/ Experiment 62)!
Beschreiben Sie Richtung und vermutliche Bewegungsbahn der Kationen in der Elektrolytlösung: a) wenn nur das elektrische Feld wirkt, b) wenn elektrisches Feld und Magnetfeld gleichzeitig wirken!
Deuten Sie die Bewegung des Schwimmers als Nachweis dafür, daß sich die Ionen in der Lösung nicht ohne Reibung bewegen!

③ Vergleichen Sie die metallische und die elektrolytische Leitfähigkeit!

④ Definieren Sie die Begriffe Elektrolyse, Ion, Kation, Anion, Katode, Anode!

▼ **63** Kupfer(II)-chloridlösung ist mit Kohleelektroden zu elektrolysieren. Nach Abschalten der Spannungsquelle ist festzustellen, ob zwischen den Kohleelektroden eine elektrische Spannung vorhanden ist. Die an den Elektroden abgeschiedenen Stoffe sind nachzuweisen (Abb. 52).

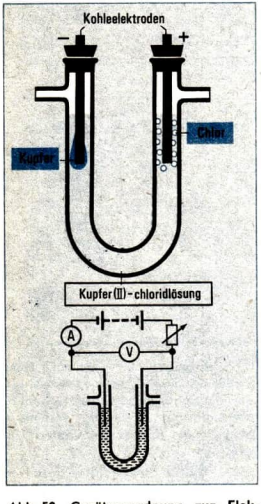


Abb. 52 Geräteanordnung zur Elektrolyse von Kupfer(II)-chloridlösung und Natriumchloridlösung

▼ **64** Natriumchloridlösung mit einem Zusatz einiger Tropfen Phenolphthaleinlösung wird mit Kohleelektroden elektrolysiert (/ Abb. 52). Die Erscheinungen nach Umkehr der Stromrichtung sind zu beobachten und zu deuten. Nach Abschalten der Spannungsquelle ist festzustellen, ob zwischen den Elektroden eine Spannung herrscht. Das Experiment ist mit Hilfe eines durch Natriumchloridlösung mit 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung getränkten Filterpapierstreifens zu wiederholen (/ Ch-SE, Experiment 28, S. 45).

Elektrolyse von Kupfer(II)-chloridlösung mit Kohleelektroden. In wäßriger Kupfer(II)-chloridlösung sind hydratisierte Kupfer(II)-Ionen und Chlorid-Ionen vorhanden. An den Elektroden finden folgende elektrochemische Reaktionen statt (Experiment 63).

Katode:	$Cu^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Cu$	Reduktion
Anode:	$2\,Cl^- \longrightarrow 2\,Cl + 2\,e^-$	Oxydation
Folgereaktion:	$2\,Cl \longrightarrow Cl_2$	
Gesamtreaktion:	$Cu^{2+} + 2\,Cl^- \longrightarrow Cu + Cl_2$	Redoxreaktion

Nach Abschalten der Spannungsquelle läßt sich zwischen den Elektroden eine Spannung nachweisen. Diese Spannung wird durch ein galvanisches Element hervorgerufen, das durch die Elektrolyse entstanden ist:

$Cu/Cu^{2+}, 2\,Cl^-/Cl_2(C)$.

Elektrolyse von Natriumchloridlösung mit Kohleelektroden. Wird an eine Natriumchloridlösung über Kohleelektroden eine Gleichspannung angelegt, so finden folgende Reaktionen an den Elektroden statt:

Katode:	$H_2O + e^- \longrightarrow H + OH^-$
und in geringem Umfang:	$H^+ + e^- \longrightarrow H$
Folgereaktion:	$2\,H \longrightarrow H_2$
Anode:	$Cl^- \longrightarrow Cl + e^-$
Folgereaktion:	$2\,Cl \longrightarrow Cl_2$

Die Natriumchloridlösung enthält vor allem hydratisierte Natrium-Ionen und Chlorid-Ionen. Es könnte zunächst vermutet werden, daß an der Katode Natrium-Ionen entladen werden. An einer Kohlekatode findet jedoch keine Entladung von Natrium-Ionen statt, weil eine Natrium/Natrium-Ionen-Elektrode ein sehr viel kleineres Standardelektrodenpotential hat als eine Wasserstoff/Wasserstoff-Ionen-Elektrode.
Die an der Kohlekatode stattfindenden Reaktionen führen zur Veränderung des Konzentrationsverhältnisses zwischen Wasserstoff- und Hydroxid-Ionen. Sowohl die Reduktion von Wasser als auch die Reduktion der durch die Autoprotolyse des Wassers vorhandenen Wasserstoff-Ionen führen zu einer Erhöhung der Konzentration an Hydroxid-Ionen gegenüber den Wasserstoff-Ionen.
Daher ist die Elektrolytlösung im Bereich der Katode bereits kurz nach Beginn der Elektrolyse basisch (Experiment 64).
① ②
Die Elektrolyse von Natriumchloridlösung mit Phenolphthalein als Indikator kann zur Bestimmung der Pole einer Gleichspannungsquelle angewandt werden (Polreagenzpapier).
Die Elektrolyse von Natriumchloridlösung hat großtechnische Bedeutung für die Produktion von Natronlauge (Natriumhydroxidlösung) und Chlor. Produktionsstätten für Natronlauge sind in unserer Republik zum Beispiel der VEB Chemie-

kombinat Bitterfeld und der VEB Chemiewerk Nünchritz. Die in der chemischen Produktion großtechnisch durchgeführte Elektrolyse heißt **Chloralkali-Elektrolyse.** ③
Natronlauge ist Ausgangsstoff für viele chemische Reaktionen. Ein Hauptanwendungsgebiet für Natronlauge ist die Produktion von Zellstoff. Chlor wird vor allem zur Produktion von Salzsäure (Chlorwasserstoffsäure) und Polyvinylchlorid eingesetzt.

Elektrolyse von verdünnter Schwefelsäure mit Kohlekatode und Konstantananode. Verdünnte Schwefelsäure enthält vor allem hydratisierte Wasserstoff-Ionen und hydratisierte Sulfat-Ionen. Konstantan ist eine Legierung aus Kupfer und Nickel. Bei der Elektrolyse von verdünnter Schwefelsäure mit Kohlekatode und Konstantananode finden zu Beginn folgende Reaktionen an den Elektroden statt:

Katode: $2\,H^+ + 2\,e^- \longrightarrow 2\,H$
Folgereaktion: $2\,H \longrightarrow H_2$
Anode: Cu $\longrightarrow Cu^{2+} + 2\,e^-$ und
Ni $\longrightarrow Ni^{2+} + 2\,e^-$

Durch die Reaktionen an der Anode steigt die Konzentration an Nickel- und Kupfer(II)-Ionen. Die Lösung färbt sich allmählich blau. Mit wachsender Konzentration an Kupfer(II)-Ionen im Elektrolyten werden neben Wasserstoff-Ionen in steigendem Maße Kupfer(II)-Ionen entladen. Allmählich wird diese Reaktion zur Hauptreaktion an der Katode:

$Cu^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Cu$

Eine Entladung von Nickel-Ionen findet nicht statt, weil Nickel ein kleineres Standardelektrodenpotential hat als Kupfer. An der Anode kommt es nicht zur Oxydation von Wasser oder Sulfat-Ionen, weil diese Reaktionen eine höhere Spannung erfordern als die Bildung von Kupfer(II)-Ionen und Nickel(II)-Ionen. Mit dem Experiment 65 wird ein wichtiges Prinzip der **elektrochemischen Raffination** (Reinigung) von Metallen am Beispiel des Kupfers demonstriert. Die Gegenüberstellung der Reaktionen an den Elektroden zeigt:

Katode: $Cu^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Cu$
Anode: Cu $\longrightarrow Cu^{2+} + 2\,e^-$
Ni $\longrightarrow Ni^{2+} + 2\,e^-$

An der Anode bilden sich aus Kupfer und Nickel die entsprechenden Ionen, die in Lösung gehen. An der Katode wird aber nur Kupfer abgeschieden (Experiment 65).
Mit Hilfe der Elektrolyse werden so Kupfer und Nickel getrennt. Die Konstantanelektrode dient im Experiment als Modell für das in der großtechnischen Kupferraffination eingesetzte Schwarzkupfer. Schwarzkupfer enthält neben 98% Kupfer vor allem Zink, Nickel, Silber und Gold. Silber und Gold bleiben ungelöst und fallen als Schlamm unter den Anoden an (Anodenschlamm). ④ ⑤

① In einer Elektrolytlösung sind Aluminium-Ionen und Wasserstoff-Ionen enthalten. Entscheiden Sie, welche Ionenart an der Katode entladen wird, und begründen Sie Ihre Entscheidung! Entwickeln Sie chemische Gleichungen für die Reaktionen an den Elektroden!

② Erklären Sie, warum zwischen den Elektroden bei der Elektrolyse von Natriumchlorid mit Kohleelektroden nach Abschalten der Spannungsquelle eine Spannung nachgewiesen werden kann!

③ Beschreiben Sie das Prinzip der Produktion von Natronlauge!

④ Erläutern Sie die Reaktionen an den Elektroden bei der elektrolytischen Raffination von Kupfer!

⑤ Entwickeln Sie die chemischen Gleichungen für die Reaktionen an den Elektroden bei einer Elektrolyse von Kupfer(II)-sulfatlösung mit Kupferelektroden!

⑥ Erläutern Sie die volkswirtschaftliche Bedeutung der elektrolytischen Raffination von Kupfer!

▼ **65** Verdünnte Schwefelsäure ist mit Kohlekatode und Konstantananode zu elektrolysieren. In einer Probe des Elektrolyten sind Kupfer und Nickel nachzuweisen. Der auf der Kohleelektrode gebildete Metallniederschlag ist in einigen Tropfen konzentrierter Salpetersäure zu lösen (**Vorsicht!** Gift 2). Die verdünnte Lösung wird auf Kupfer(II)-Ionen und Nickel(II)-Ionen geprüft (/ Ch-SE, Experiment 29, S. 47).

▼ 66 Verdünnte Schwefelsäure ist mit Inertelektroden im Hofmannschen Elektrolyseapparat zu elektrolysieren (Abb. 53).
a) Bei konstanter Stromstärke sind die Volumen an Wasserstoff und Sauerstoff in bestimmten Zeitabständen zu messen.
b) Bei konstanter Elektrolysedauer sind die Volumen an Wasserstoff und Sauerstoff bei drei verschiedenen Stromstärken zu messen.

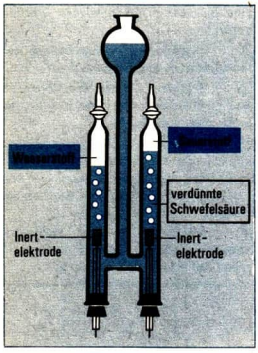


Abb. 53 Hofmannscher Apparat zur Durchführung der Elektrolyse von verdünnter Schwefelsäure

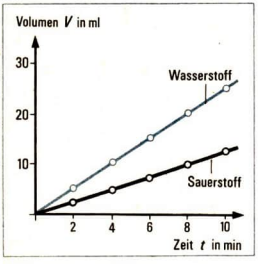


Abb. 54 Zusammenhang zwischen Elektrolysedauer und Stoffumsatz bei konstanter Stromstärke

Die elektrochemische Raffination von Kupfer wird vor allem im VEB Mansfeld Kombinat „Wilhelm Pieck" Eisleben durchgeführt.
Volkswirtschaftlich hat dieser elektrochemische Prozeß in zweierlei Hinsicht Bedeutung:

1. Gewinnung von reinem Kupfer, dem **Elektrolytkupfer** mit einem Mindestkupferanteil von 99,95%,
2. Gewinnung von Edelmetallen aus dem Anodenschlamm.

Die Produktion hochreinen Kupfers ist vor allem deshalb bedeutsam, weil Kupfer hauptsächlich zum Transport von Elektroenergie angewandt wird und seine Leitfähigkeit um so besser ist, je weniger Verunreinigungen enthalten sind. Die durch die elektrolytische Raffination erzielte Einsparung an Kupfer für Kabel beträgt etwa 10%. Ⓑ, / S. 129

59 Faradaysche Gesetze

Für die Anwendung der Elektrolyse in der Produktion und bei der chemischen Analyse ist es notwendig, den quantitativen Zusammenhang zwischen der elektrischen Ladung (Elektrizitätsmenge), die an einer Elektrode durch die Phasengrenzfläche wandert, und der an der Phasengrenzfläche umgesetzten Stoffmenge zu kennen.

Erstes Faradaysches Gesetz

Quantitative Betrachtung der Elektrolyse von verdünnter Schwefelsäure. Bei der Elektrolyse von verdünnter Schwefelsäure mit Elektroden, deren Elektrodenmaterial durch die chemischen Reaktionen nicht verändert wird (Inertelektroden), finden folgende chemischen Reaktionen an den Elektroden statt (Experiment 66):

Katode: $2\,H^+ + 2\,e^- \longrightarrow 2\,H$
$2\,H \longrightarrow H_2$
Anode: $H_2O \longrightarrow O + 2\,H^+ + 2\,e^-$
$2\,O \longrightarrow O_2$

Aus den chemischen Gleichungen ist zu vermuten, daß die an den Elektroden übertretende Ladung der dabei umgesetzten Stoffmenge proportional ist. Die Ergebnisse des Experimentes 66 können in Diagrammen dargestellt werden (Abb. 54 und Abb. 55).

Zusammenhänge zwischen Ladungstransport und Stoffumsatz. Aus den Diagrammen (Abb. 54 und Abb. 55) ist zu entnehmen:

1. Bei konstanter Stromstärke sind die abgeschiedenen Gasvolumen der Zeit proportional (Experiment 66a, Abb. 54):

$V_{H_2} \sim t$ und $V_{O_2} \sim t$ $\qquad I = \text{konst.}$

2. Bei gleicher Elektrolysedauer sind die abgeschiedenen Gasvolumen der Stromstärke proportional (Experiment 66 b, Abb. 55):

$V_{H_2} \sim I$ und $V_{O_2} \sim I$ $\qquad t = \text{konst.}$

Faßt man beide Ergebnisse zusammen, so ergibt sich:
Die abgeschiedenen Gasvolumen sind dem Produkt aus Stromstärke und Zeit proportional.

$V_{H_2} \sim I \cdot t$ und $V_{O_2} \sim I \cdot t$

Für Gase gilt unter Normbedingungen

$$n = \frac{V}{V_m}.$$

Damit ergibt sich als allgemeiner Zusammenhang

$n_{H_2} \sim I \cdot t$ und $n_{O_2} \sim I \cdot t$.

Aus diesem Zusammenhang, der durch viele Untersuchungen bestätigt wurde, kann eine allgemeine Aussage abgeleitet werden, die zu Ehren ihres Entdeckers *Michael Faraday* (Abb. 56) **erstes Faradaysches Gesetz** genannt wird.

▶ **Beim Stromdurchgang durch die Lösung oder Schmelze eines Elektrolyten sind die an den Elektroden umgesetzten Stoffmengen n dem Produkt aus Stromstärke I und Zeit t proportional.**
$n \sim I \cdot t$

Das Produkt $I \cdot t$ bezeichnet man als **elektrische Ladung** oder **Elektrizitätsmenge.** Als Einheit wird meist die Amperesekunde A · s verwendet.

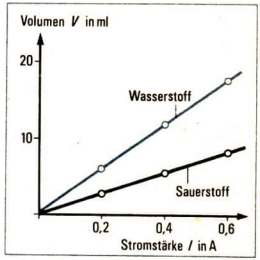


Abb. 55 Zusammenhang zwischen Stromstärke und Stoffumsatz bei konstanter Elektrolysedauer

Zweites Faradaysches Gesetz

Verhältnis der umgesetzten Stoffmengen. Aus den Diagrammen läßt sich erkennen, daß bei gleicher Stromstärke und gleicher Zeit das Volumenverhältnis und damit das Stoffmengenverhältnis von Wasserstoff zu Sauerstoff gleich 2:1 ist:

$V_{H_2} : V_{O_2} = n_{H_2} : n_{O_2} = 2:1$.

Der an diesem Beispiel gezeigte und an vielen weiteren Beispielen bestätigte Zusammenhang gilt allgemein:
Bei gleicher Elektrolysedauer und gleicher Stromstärke stehen die an den Elektroden umgesetzten Stoffmengen in einem bestimmten Verhältnis.
Die umgesetzte Stoffmenge hängt bei gleicher zur Verfügung stehender Ladung von der Anzahl der Elementarladungen ab, die für einen Formelumsatz erforderlich sind. Bezeichnet man die Anzahl der Elementarladungen mit z, die für einen Formelumsatz notwendig sind und die eine entsprechende Veränderung der Ladung von Teilchen verursachen, so ergibt sich für folgende Reaktionen:

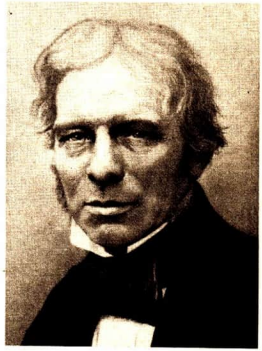


Abb. 56 *Michael Faraday* (1791 bis 1867), der Sohn eines Londoner Schmieds, war ein sehr erfolgreicher Naturforscher. Eine seiner bedeutendsten Entdeckungen ist die elektromagnetische Induktion. Von ihm wurden auch eine Reihe bis heute grundlegender Begriffe für die Elektrochemie eingeführt, wie Elektrolyse, Elektrolyt, Elektrode, Anode, Katode, Anion und Kation.

$Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag \qquad z = 1$
$Cu^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Cu \qquad z = 2$
$Al^{3+} + 3\,e^- \longrightarrow Al \qquad z = 3$

Um beispielsweise die Stoffmenge von 1 mol Aluminiumionen zu entladen, ist die dreifache Ladung wie für die Entladung von 1 mol Silber-Ionen notwendig. Daraus ergibt sich das **zweite Faradaysche Gesetz.**

▶ **Die von der gleichen Ladung $I \cdot t$ an den Elektroden umgesetzten Stoffmengen unterschiedlicher Stoffe verhalten sich umgekehrt proportional zu der jeweils erforderlichen Anzahl der Elementarladungen z.** $n_1 : n_2 = z_2 : z_1$

Verhältnis der Massen der umgesetzten Stoffe. Aus der Beziehung

$$n = \frac{m}{M}$$

ergibt sich für die Masse m des an einer Elektrode umgesetzten Stoffes:

$$m = \frac{M \cdot n}{z}.$$

Daraus folgt als Aussage des zweiten Faradayschen Gesetzes für die Massen der an Elektroden umgesetzten Stoffe:

▶ **Die Massen der von der gleichen Ladung $I \cdot t$ an den Elektroden umgesetzten Stoffe verhalten sich wie die Quotienten aus molarer Masse M und der je Formelumsatz erforderlichen Anzahl der Elementarladungen z.**

$$m_1 : m_2 = \frac{M_1}{z_1} : \frac{M_2}{z_2}$$

Faradaysche Konstante. Die Gesamtladung eines Mols einfach geladener Ionen ist das Produkt aus der Elementarladung $e = 1{,}6021 \cdot 10^{-19}\ A \cdot s$ und der **Avogadroschen Konstanten** $N_A = 6{,}0225 \cdot 10^{23}\ mol^{-1}$. Dieses Produkt ist die **Faradaysche Konstante** F.

$F = e \cdot N_A$

$F = 9{,}65 \cdot 10^4\ As \cdot mol^{-1} = 26{,}8\ Ah \cdot mol^{-1}$

▶ **Das Produkt aus der Elementarladung e und der Avogadroschen Konstanten N_A ist die Faradaysche Konstante F.**

Die Faradaysche Konstante ist die molare Ladung. Das heißt, um 1 mol einfach geladene Ionen an einer Elektrode zu entladen, sind $9{,}65 \cdot 10^4$ As erforderlich.
Die Faradaysche Konstante F ist damit der Proportionalitätsfaktor zwischen elektrischer Ladung und umgesetzter Stoff-

menge an einfach geladenen Ionen. Für den Umsatz einfach geladener Ionen gilt:

$$I \cdot t = F \cdot n$$

Beim Entladen mehrwertiger Ionen ist entsprechend der je Formelumsatz erforderlichen Anzahl von Elementarladungen z die z-fache Ladung erforderlich. Für die bei einer Elektrodenreaktion notwendige elektrische Ladung gilt daher allgemein:

$$I \cdot t = F \cdot n \cdot z\,.$$

Berücksichtigt man in dieser Gleichung die Beziehung

$$n = \frac{m}{M}\,,$$

so ergibt sich für die Umsetzung an einer Elektrode

$$I \cdot t = F \cdot \frac{m}{M} \cdot z\,.$$

Durch Umstellen erhält man daraus die für elektrochemische Berechnungen allgemein angewandte Größengleichung:

$$\frac{m}{M} = \frac{I \cdot t}{F \cdot z}\,.$$

▶ **Der Quotient aus umgesetzter Masse eines Stoffes *m* und seiner molaren Masse *M* ist gleich dem Quotienten aus elektrischer Ladung $I \cdot t$ und dem Produkt aus molarer Ladung *F* und Anzahl der Elementarladungen z.**

Beispiele zur Anwendung der Faradayschen Gesetze

■ Welche Elektrizitätsmenge ist erforderlich, um 1 t Kupfer abzuscheiden?

Gegeben: *Gesucht:*

$m_{Cu} = 1\ t = 1\,000\ kg$ $\quad F = 9{,}65 \cdot 10^4\ As \cdot mol^{-1}$ $\quad I \cdot t$

$M_{Cu} = 63{,}5\ g \cdot mol^{-1}$ $\quad F \triangleq 26{,}8\ Ah \cdot mol^{-1}$

$z = 2$

Lösung:

$$Cu^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Cu$$

$$\frac{m}{M} = \frac{I \cdot t}{F \cdot z}$$

$$I \cdot t = \frac{m \cdot F \cdot z}{M}$$

$$I \cdot t = \frac{1\,000\ kg \cdot 26{,}8\ Ah \cdot mol^{-1} \cdot 2}{63{,}5\ g \cdot mol^{-1}}$$

$$I \cdot t = 844\ kAh$$

Zur Abscheidung von 1 t Kupfer ist eine Elektrizitätsmenge von $I \cdot t = 844$ kAh erforderlich. ① ② ③ ④

① Berechnen Sie die Elektrizitätsmenge, die für die Abscheidung einer Masse von $m = 190{,}5$ mg Kupfer aus einer Kupfer(II)-Salzlösung erforderlich ist!

② Die Abscheidung von Silber diente früher zur Definition der Einheit der Stromstärke.
Berechnen Sie die Masse an Silber, die in der Zeit $t = 1$ s durch eine Stromstärke von $I = 1$ A an der Katode abgeschieden wird!

③ Berechnen Sie a) die Elektrizitätsmenge, die theoretisch erforderlich ist, um eine Masse von $m = 150$ t Natriumhydroxid zu produzieren, b) das Volumen an Wasserstoff und Chlor im Normzustand, das dabei entsteht!
Entwickeln Sie für alle Reaktionen die chemischen Gleichungen!

④ Zur Herstellung von Elektrolytzink wird eine elektrische Leistung von $P = 3000$ kW eingesetzt. Berechnen Sie die Masse des in einer Zeit von $t = 24$ h produzierten Zinks, wenn mit einer Badspannung von $U = 4{,}5$ V gearbeitet wird und für unvermeidbare Nebenreaktionen 10% der aufgewandten Elektrizitätsmenge erforderlich sind!

■ Wieviel Zeit ist für die Produktion von 1,00 t Natriumhydroxid erforderlich, wenn mit einer Stromstärke von 30 kA gearbeitet wird?

Gegeben: *Gesucht:*

$I = 30\ \text{kA}$ $M_{NaOH} = 40\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ t

$m_{NaOH} = 1{,}00\ \text{t}$ $F = 9{,}65 \cdot 10^4\ \text{As} \cdot \text{mol}^{-1}$

$z = 1$ $F = 26{,}8\ \text{Ah} \cdot \text{mol}^{-1}$

Lösung:

$$H_2O + e^- \longrightarrow H + OH^-$$

$$n_{Na^+} = n_{OH^-} = n_{NaOH}$$

$$n = \frac{m}{M}$$

$$\frac{m}{M} = \frac{I \cdot t}{F \cdot z}$$

$$t = \frac{m \cdot F \cdot z}{M \cdot I}$$

$$t = \frac{1{,}00\ \text{t} \cdot 26{,}8\ \text{Ah} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 1}{40\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 30\ \text{kA}}$$

$$t = 22{,}3\ \text{h}$$

Die zur Produktion einer Masse von 1,00 t Natriumhydroxid erforderliche Zeit beträgt $t = 22{,}3$ h bei einer Stromstärke von $I = 30$ kA.

60 Schmelzflußelektrolyse zur Herstellung von Aluminium

Herstellung von Metallen

Mit Ausnahme von Edelmetallen kommen Metalle nicht in technisch nutzbarem Umfang als elementare Stoffe vor. Vorwiegend sind die für die Technik bedeutsamen Metalle in natürlichen Lagerstätten in Form von Oxiden und Sulfiden anzutreffen. Zur Herstellung dieser Metalle werden Redoxreaktionen angewandt. Der technische Prozeß wird in Schacht-, Flamm- oder Hochöfen durchgeführt und heißt Verhüttung. Ein sehr häufig eingesetztes Reduktionsmittel ist Kohlenstoff. Dieses Reduktionsmittel kann allerdings dann nicht eingesetzt werden, wenn der Kohlenstoff mit dem betreffenden Metall stabile Stoffe bildet (Karbide) oder wenn die Metalle ein sehr kleines Standardelektrodenpotential haben, so daß die „Reduktionswirkung" des Kohlenstoffs nicht ausreicht (z. B. Natrium und Kalium).

Eine Reihe von Metallen wird heute nicht oder nicht mehr ausschließlich durch Verhüttung, sondern durch Elektrolyse hergestellt. Die elektrolytische Herstellung gestattet es, mit wenigen Prozeßstufen relativ reine Stoffe zu produzieren. Außerdem werden bei der Anwendung der Elektrolyse die



Abb. 57 Elektrolysezellen zur Herstellung von Aluminium im VEB Chemiekombinat Bitterfeld

Rohstoffe besser ausgenutzt. Vielfach können dabei wertvolle Nebenprodukte gewonnen werden. Die Elektrolyse in wäßriger Lösung ist nur anwendbar, wenn das Standardelektrodenpotential der Metalle nicht wesentlich kleiner ist als das des Wasserstoffes. Metalle mit sehr kleinem Standardelektrodenpotential, wie Aluminium, Magnesium und Natrium, stellt man daher durch Elektrolyse geschmolzener Verbindungen dieser Metalle her. Dieses Verfahren heißt **Schmelzflußelektrolyse.** ① ② ③

Ausgangsstoff für die Herstellung von Aluminium

Der Ausgangsstoff für die Herstellung von Aluminium ist **Bauxit.** Dieses Mineral enthält durchschnittlich 55% Aluminiumoxid, 20% Eisen(III)-oxid, 3% Siliziumdioxid, 2% Titan(IV)-oxid und 20% Wasser. Da bei der Schmelzflußelektrolyse die Nebenbestandteile stören, ist eine Abtrennung dieser Stoffe notwendig.

Die wichtigsten Vorkommen an Bauxit in den sozialistischen Staaten liegen in der Ungarischen Volksrepublik, der Sowjetunion, der Sozialistischen Republik Rumänien, der Volksrepublik Bulgarien und der Sozialistischen Föderativen Republik Jugoslawien. Im Rahmen der Zusammenarbeit im Rat für Gegenseitige Wirtschaftshilfe liefert vor allem die Ungarische Volksrepublik Bauxit in die DDR. Die Produktionsstätten für Aluminium in unserer Republik sind der VEB Chemiekombinat Bitterfeld (Abb. 57) und der VEB „Albert Zimmermann" Lauta.

① Erläutern Sie an Beispielen einige Prinzipien zur Herstellung von Metallen!

② Nennen Sie Metalle, die durch Schmelzflußelektrolyse hergestellt werden!

③ Vergleichen Sie die Elektrolyse wäßriger Lösungen mit der Schmelzflußelektrolyse!

Elektrolyse von Aluminiumoxid

Elektrolyt. Aluminiumoxid hat eine Schmelztemperatur von $\vartheta = 2045$ °C. Es ist allein für die Schmelzflußelektrolyse nicht geeignet, da ein unvertretbar hoher ökonomischer Aufwand notwendig wäre, um diese Schmelztemperatur aufrechtzuerhalten. Außerdem würde bei dieser Temperatur das entstehende Aluminium einen erheblichen Dampfdruck haben. Bei einer so hohen Temperatur treten darüber hinaus hohe Abbranderscheinungen an den Elektroden auf. Um die Schmelztemperatur herabzusetzen, werden als Zuschlagstoffe Kryolith, Trinatrium-hexafluoroaluminat $Na_3[AlF_6]$, und Flußspat, Kalziumfluorid CaF_2, zugesetzt. Kryolith hat hier die Funktion eines Lösungsmittels. ①

Aufbau der Elektrolysezelle. Die Elektrolysezelle (Abb. 58) besteht aus einem zu zwei Dritteln in den Boden eingelassenen Stahlblechkasten, der mit feuerfestem Mauerwerk und Graphitkohle ausgekleidet ist. Von einem Elektrodenträger aus ragen von oben her 8 bis 12 in der Höhe verstellbare Graphit-Kohleelektroden in das Elektrolysebad. Die Kohleauskleidung wird als Katode, die von oben eintauchenden Elektroden werden als Anode geschaltet.
Das Elektrolysebad ist etwa zu zwei Dritteln mit geschmolzenem Elektrolyt gefüllt, darüber befindet sich eine Schicht von festen Ausgangsstoffen als Vorrat und zur Verminderung der Wärmeabstrahlung.
Das abgeschiedene Aluminium sammelt sich flüssig am Boden der Elektrolysewanne. Es wird periodisch in Transportgefäße abgesaugt.

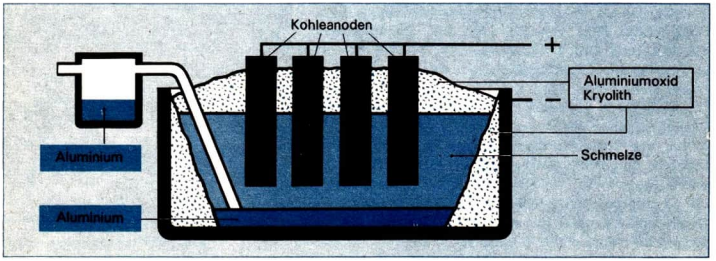


Abb. 58 Schematische Darstellung einer Elektrolysezelle zur Herstellung von Aluminium

Reaktionen an den Elektroden. Die Reaktionen an den Elektroden sind bis heute noch nicht restlos aufgeklärt. Vereinfacht dargestellt finden folgende Reaktionen statt:

Anode: $12\,F^- + 2\,Al_2O_3 \longrightarrow 4\,AlF_3 + 3\,O_2 + 12\,e^-$
Katode: $Al^{3+} + 3\,e^- \longrightarrow Al$

Für die Gesamtreaktion der Schmelzflußelektrolyse von Aluminiumoxid kann folgende chemische Gleichung angegeben werden:

$$2\,Al_2O_3 \longrightarrow 4\,Al + 3\,O_2 \quad ②$$

Die zugeführte Elektrizitätsmenge wird bei Elektrolysen bis auf wenige Ausnahmen nur zum Teil für die Bildung des gewünschten Stoffes wirksam. Ein Teil der aufgewandten Elektrizitätsmenge bewirkt unerwünschte, aber unvermeidbare Nebenreaktionen. Der Quotient aus der Elektrizitätsmenge, die für die gewünschte Elektrodenreaktion wirkt, $I' \cdot t$ und der insgesamt aufgewandten Elektrizitätsmenge $I \cdot t$ heißt **Stromausbeute** η.

$$\eta = \frac{I' \cdot t}{I \cdot t} = \frac{I'}{I}$$

Nach dem ersten Faradayschen Gesetz gilt

$I \cdot t \sim n$.

Außerdem gilt $n \sim m$.
Danach ist die Stromausbeute η zugleich

$$\eta = \frac{n'}{n} = \frac{m'}{m}.$$

① Weshalb werden bei der Schmelzflußelektrolyse von Aluminiumoxid Kryolith und Flußspat zugesetzt?

② Erläutern Sie anhand chemischer Gleichungen die Reaktionen an den Elektroden und die Gesamtreaktion bei der Schmelzflußelektrolyse von Aluminiumoxid!

Einige technische Daten bei der Schmelzflußelektrolyse von Aluminiumoxid.
Badtemperatur: 940 ··· 970 °C
Badspannung: 4,3 ··· 4,6 V
Stromstärke je Elektrolysezelle: 100 ··· 130 kA
Stromdichte: 7 kA · m^{-2}
Energiebedarf je kg Aluminium
(spezifischer Energiebedarf): 14,7 ··· 15,6 kWh · kg^{-1}
Reinheit des gewonnenen Aluminiums: 99,5 ··· 99,8%

Berechnung zum Stoffumsatz bei der Schmelzflußelektrolyse von Aluminiumoxid

■ Die tägliche Produktion (t = 24 h) an Aluminium einer Elektrolysezelle ist zu berechnen, wenn mit einer Stromstärke von I = 100 kA gearbeitet wird und die Stromausbeute η = 0,85 beträgt.

Gegeben:

I = 100 kA
t = 24 h
M_{Al} = 27 g · mol^{-1}
z = 3
F = 9,65 · 10^4 As · mol^{-1} = 26,8 Ah · mol^{-1}
η = 0,85

Gesucht:

m_{Al}

① Berechnen Sie den Bedarf an Elektroenergie für die Produktion einer Masse von $m = 1$ t Aluminium bei einer Badspannung von $U = 4{,}5$ V und einer Stromausbeute von $\eta = 85\%$.

Lösung:

$$Al^{3+} + 3\,e^- \longrightarrow Al$$

$$\frac{m}{M} = \frac{I \cdot t}{z \cdot F}$$

Unter Berücksichtigung der Stromausbeute η ergibt sich:

$$\frac{m}{M} = \frac{I \cdot t \cdot \eta}{z \cdot F}.$$

$$m_{Al} = \frac{I \cdot t \cdot \eta \cdot M}{z \cdot F}$$

$$m_{Al} = \frac{100\ kA \cdot 24\ h \cdot 0{,}85 \cdot 27\ g \cdot mol^{-1}}{3 \cdot 26{,}8\ Ah \cdot mol^{-1}}$$

$m_{Al} = 685$ kg

Die Tagesproduktion einer Elektrolysezelle beträgt bei einer Stromstärke von $I = 100$ kA und einer Stromausbeute von $\eta = 0{,}85$ $m_{Al} = 685$ kg Aluminium.

①

Technische Anwendung der Umwandlung chemischer Energie in elektrische Energie

In galvanischen Elementen wird chemische Energie in nutzbare elektrische Energie umgewandelt. Elektrochemische Spannungsquellen sind technisch vielseitig anwendbare Energievorräte, die unabhängig von anderen Energiequellen einsetzbar sind.

61 Galvanische Elemente als elektrochemische Spannungsquellen

Arten, Prinzip und technische Voraussetzungen galvanischer Elemente

Primär- und Sekundärelemente. Bei vielen elektrochemischen Spannungsquellen ist nur die Umwandlung chemischer Energie in elektrische Energie technisch nutzbar. Diese galvanischen Elemente heißen **Primärelemente.** Sie sind nur so lange einsetzbar, bis die für die Freisetzung elektrischer Energie notwendigen Ausgangsstoffe (Oxydationsmittel und Reduktionsmittel) umgesetzt sind.

Einige galvanische Elemente können durch Zufuhr von elektrischer Energie wieder in den Ausgangszustand zurückverwandelt werden. Sie sind dann erneut als elektrochemische Spannungsquellen einsetzbar. Diese galvanischen Elemente heißen **Sekundärelemente, Sammler** oder **Akkumulatoren.**

②③

▶ **Galvanische Elemente sind elektrochemische Spannungsquellen. Bei Primärelementen ist nur die Umwandlung von chemischer Energie in elektrische Energie nutzbar. Bei Sekundärelementen sind die Vorgänge im technischen Maßstab umkehrbar.**

Vergleich der Energieumwandlung bei der Elektrolyse und im galvanischen Element. Bei der Elektrolyse laufen durch Zufuhr von elektrischer Energie Oxydationsreaktionen und Reduktionsreaktionen an den Elektroden ab. So findet bei der Elektrolyse von Kupfer(II)-chloridlösung mit Kohleelektroden folgende Gesamtreaktion statt:

$$Cu^{2+} + 2\,Cl^- \longrightarrow Cu + Cl_2\,.$$

In dieser Richtung würde die Reaktion bei Zimmertemperatur nicht freiwillig ablaufen. Durch die Anwendung von Elektroenergie wird jedoch die angegebene Reaktionsrichtung erzwungen. Elektrische Energie wird dabei in chemische Energie umgewandelt. Nachdem die Elektrolyse einige Zeit stattgefunden hat, besteht die Oberfläche der Katode aus Kupfer, die Oberfläche der Anode aus gasförmigem Chlor. Damit ist folgendes galvanische Element entstanden:
$Cu/Cu^{2+}, 2\,Cl^-/Cl_2(C)$ (/ S. 115).
Zwischen den Elektroden ist nach Abschalten der Spannungsquelle eine elektrische Spannung vorhanden, die der vorher bei der Elektrolyse angelegten Spannung entgegengerichtet ist. Werden die Elektroden metallisch leitend verbunden, so läuft freiwillig eine Redoxreaktion ab, die der bei der Elektrolyse entgegengerichtet ist. Dabei wird chemische Energie in elektrische Energie umgewandelt. Die ursprüngliche Katode wird zur Anode und umgekehrt. Die Elektrolyse von Kupfer(II)-chloridlösung und die Umkehrung der Reaktion nach Abschalten der Spannungsquelle ist damit ein Beispiel für ein Sekundärelement:

$$Cu^{2+} + 2\,Cl^- \underset{\text{Galvanisches Element}}{\overset{\text{Elektrolyse}}{\rightleftharpoons}} Cu + Cl_2\,.$$

Dieses Beispiel ist allerdings technisch für die Speicherung von Elektroenergie nicht nutzbar, weil der größte Teil des elektrolytisch abgeschiedenen Chlors entweicht und daher nicht für die Rückreaktion zur Verfügung steht.

▶ **Bei der Elektrolyse findet durch Zufuhr von Elektroenergie eine sonst unter gleichen Bedingungen nicht freiwillig verlaufende Redoxreaktion statt. Elektrische Energie wird dabei in chemische Energie umgewandelt.**
In einem galvanischen Element findet eine freiwillig verlaufende Redoxreaktion statt, bei der chemische in elektrische Energie umgewandelt wird. ④

② Nennen Sie Anwendungsbeispiele für elektrochemische Spannungsquellen!

③ Wodurch unterscheiden sich Primär- und Sekundärelement voneinander?

④ Woher stammt die elektrische Energie, die einem Primärelement beziehungsweise einem Sekundärelement entnommen werden kann?

▼ **67** Nach Abbildung 59 ist ein Zink-Kohle-Element aufzubauen. An diesem galvanischen Element sind Spannung und Stromrichtung festzustellen.

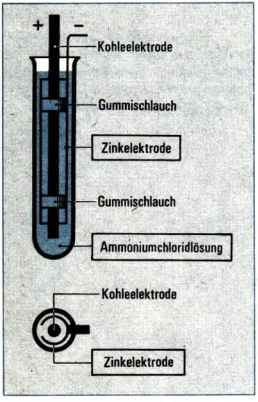


Abb. 59 Geräteanordnung zur Demonstration der Wirkung eines Zink-Kohle-Elements

Technische Anforderungen. Ein galvanisches Element besteht stets aus einer Kombination von Elektroden. Für seinen Einsatz als elektrochemische Spannungsquelle muß es einer Reihe technischer Anforderungen entsprechen. Dazu gehören:

1. hohe Zellspannung,
2. niedriger elektrischer Widerstand der galvanische Zelle,
3. konstante Zellspannung während der Entladung,
4. ein hoher Energievorrat im Verhältnis zur Eigenmasse und zum Volumen,
5. lange Lagerfähigkeit und
6. mechanische Widerstandsfähigkeit.

Diese technischen Anforderungen können durch die verschiedenen Ausführungsformen elektrochemischer Spannungsquellen mehr oder weniger gut erfüllt werden.

Als maximale *Zellspannung* kann in einem galvanischen Element eine Spannung von etwa $U = 2$ V erreicht werden. Um höhere Spannungen zu erhalten, müssen mehrere galvanische Elemente hintereinandergeschaltet werden. Eine solche Kombination von galvanischen Elementen heißt **Batterie.**

Einen *niedrigen Widerstand* im galvanischen Element erreicht man durch günstige Wahl der Konzentration des Elektrolyten, durch geringen Abstand der Elektroden und durch große Elektrodenoberflächen.

Eine weitgehend *konstante Zellspannung* bei Stromentnahmen kann einerseits durch einen geringen Widerstand im galvanischen Element erreicht werden, andererseits dürfen Reaktionsprodukte der Elektrodenreaktionen das Elektrodenpotential nicht erniedrigen oder den Widerstand der Zelle erhöhen.

Das *Energie-Masse-Verhältnis* beziehungsweise Energie-Volumen-Verhältnis hängt außer von der technischen Konstruktion von der Wahl und der Gestaltung der Elektrodenmaterialien ab.

Eine lange *Lagerfähigkeit* setzt voraus, daß die energieliefernden Oxydations- und Reduktionsreaktionen nur bei geschlossenem Stromkreis stattfinden.

Die *mechanische Widerstandsfähigkeit* hängt vor allem von der mechanischen Stabilität der Elektrodenmaterialien ab.

① ②

Zink-Kohle-Element und andere technische Primärelemente

Aufbau und Funktion des Zink-Kohle-Elements. Das einfache Zink-Kohle-Element besteht aus einer Zinkelektrode und einer Kohleelektrode. Als Elektrolyt wird etwa 4 M Ammoniumchloridlösung eingesetzt. Der Aufbau des galvanischen Elements läßt sich folgendermaßen symbolisch darstellen:

$C/NH_4^+, Cl^-/Zn$

Die bei Stromentnahme stattfindenden Reaktionen können vereinfacht durch folgende chemische Gleichungen dargestellt werden (Experiment 67):

Katode: $2\,H^+ + 2\,e^- \longrightarrow H_2$
Anode: $Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2\,e^-$

Zellreaktion: $Zn + 2\,H^+ \longrightarrow Zn^{2+} + H_2$

▶ **Die Umwandlung chemischer Energie in elektrische Energie beruht beim Zink-Kohle-Element auf der Oxydation von Zink und der Reduktion von Wasserstoff-Ionen in einem insgesamt freiwillig verlaufenden Prozeß.**

Technische Anwendung des Zink-Kohle-Elements. Das einfache Zink-Kohle-Element hat eine Zellspannung von $U \approx 1$ V. Bei Stromentnahme sinkt die Spannung rasch ab, vor allem, weil durch die Abscheidung von Wasserstoff an der Katode der elektrische Widerstand der Zelle stark ansteigt. Um diese Wirkung auszuschalten, wird, wie das *Leclanché* 1865 bereits entwickelt hat, die Kohleelektrode von einem Gemisch aus Mangan(IV)-oxid (Braunstein) und Graphit umgeben. An Stelle von Wasserstoff-Ionen wird Mangan(IV)-oxid reduziert. Graphit vergrößert die Elektrodenoberfläche wirksam. Die Reduktion von Mangan(IV)-oxid bringt darüber hinaus einen Gewinn an Zellspannung. Die Zellspannung des so verbesserten Zink-Kohle-Elements beträgt $U \approx 1{,}5$ V.
Der Aufbau dieses galvanischen Elements wird wie folgt symbolisiert:

(C) $MnO_2/NH_4^+, Cl^-/Zn$.

(C) MnO_2 bedeutet: Mangan(IV)-oxid ist der an der Elektrode wirksame Stoff, Kohlenstoff der Stoff, der den elektrischen Kontakt nach außen herstellt.
Bei den heute angewandten technischen Ausführungsformen ist der Elektrolyt beispielsweise durch Stärke zähflüssig gemacht beziehungsweise in der Braunstein-Graphit-Mischung aufgesaugt, damit er bei einer Beschädigung der oben abschließenden Vergußmasse nicht sofort auslaufen kann. Man nennt diese galvanischen Elemente daher auch **Trockenelemente** (Abb. 60). Das Zink-Kohle-Element ist unter den Primärelementen die bis heute am meisten angewandte elektrochemische Spannungsquelle. Es wird in Form von Einzelzellen unter den Bezeichnungen „Monozelle", „Babyzelle" und „Gnomzelle" hergestellt. Außerdem werden Zink-Kohle-Elemente zu Batterien kombiniert, so zu Flachbatterien mit 3 Zellen und einer Spannung von $U = 4{,}5$ V.
Zink-Kohle-Elemente dienen als Spannungsquelle heute vor allem für elektrische und elektronische Geräte, wie Kleinrechner, tragbare Funkempfänger, Uhren, Kassettenbandgeräte, externe Herzschrittmacher und Taschenlampen. Die

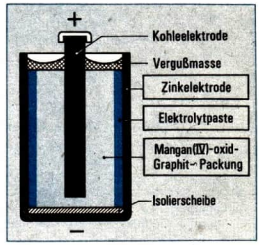


Abb. 60 Aufbau eines Trockenelements (Schnittdarstellung)

① Erläutern Sie den Aufbau eines galvanischen Elements!

② Welchen Anforderungen muß eine elektrochemische Spannungsquelle genügen?

Anwendung ist jedoch beschränkt auf elektrische Leistungen bis etwa 20 W. Zink-Kohle-Elemente als Energievorrat für größere Leistungen zu bauen ist zwar technisch möglich, aber volkswirtschaftlich nicht vertretbar, weil dafür Zink nicht unbegrenzt zur Verfügung gestellt werden kann. ①

Tabelle 25 Wichtige technische Primärelemente

Name	Zellreaktion	Zellspannung in V	Einsatzgebiete
Füllelement	$\overset{\pm 0}{Mg} + \overset{+2}{Cu^{2+}} \longrightarrow \overset{+2}{Mg^{2+}} + \overset{\pm 0}{Cu}$	1,2	Funkgeräte für Seenot-Rettungsfahrzeuge (Elektrolyt: Meerwasser wird unmittelbar zum Gebrauch eingefüllt – im gefüllten Zustand rasche Selbstentladung)
Ruben-Mallory-Zelle	$\overset{\pm 0}{Zn} + \overset{+2}{HgO} \longrightarrow \overset{+2}{ZnO} + \overset{\pm 0}{Hg}$	1,35	Kleinrechner, Uhren, Belichtungsmesser, implantierte Herzschrittmacher (gute Lagerfähigkeit)

① Einer Monozelle kann etwa eine Elektrizitätsmenge von $I \cdot t = 0{,}5$ Ah entnommen werden. Welche Masse an Zink geht dabei an der Anode in Lösung?

Weitere technische Primärelemente. Außer dem Zink-Kohle-Element gibt es eine Reihe weiterer Primärelemente, die technisch angewandt werden (Tab. 25).
Besonders aussichtsreich ist die Entwicklung von Primärelementen, bei denen aus der direkten Oxydation von Brennstoffen, wie Wasserstoff, Kohlenstoff, Kohlenwasserstoffen und deren Derivaten, Elektroenergie erzeugt wird. Galvanische Elemente, die nach diesem bereits 1894 von *Wilhelm Ostwald* vorgeschlagenen Prinzip arbeiten, heißen **Brennstoffzellen.** Trotz intensiver Forschungen ist allerdings die Konstruktion von Brennstoffzellen noch nicht wesentlich über den Stand von Laborerprobungen hinausgekommen.

▶ **Primärelemente sind technisch vielseitig eingesetzte Energievorräte für kleine Leistungen.**

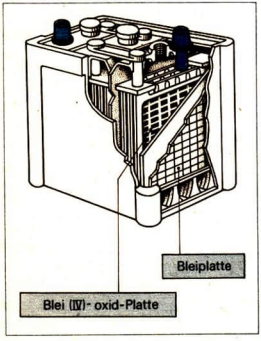


Abb. 61 Aufbau eines Bleisammlers

62 Bleisammler als Beispiel eines Sekundärelements

Der Bleisammler wurde von *Sinsteden* (1854) und *Planté* (1859) entwickelt. Er ist das heute am meisten in der Technik eingesetzte Sekundärelement.

Aufbau und Funktion des Bleisammlers

Elektroden und Elektrolyt. Im geladenen Zustand besteht die Oberfläche der einen Elektrode aus metallischem Blei, die Oberfläche der anderen Elektrode aus Blei(IV)-oxid (Abb. 61). Um eine möglichst große wirksame Elektrodenoberfläche zu

erzielen, sind die an den Elektroden wirksamen Stoffe feinkörnig und porös. Durch eine enge Packung der Platten wird ein niedriger elektrischer Widerstand erzielt. Als Elektrolyt dient 4,5 M Schwefelsäure ($\varrho = 1{,}26\ \mathrm{g \cdot ml^{-1}}$). Bei dieser Konzentration hat die Schwefelsäure etwa ihr Leitfähigkeitsmaximum. Dadurch wird ebenfalls ein geringer Widerstand gewährleistet.

Symbolisch kann der Aufbau des Bleisammlers in vereinfachter Form folgendermaßen dargestellt werden (geladener Zustand):

$PbO_2/H^+, SO_4^{2-}/Pb.$

Reaktionen an den Elektroden. Die Reaktionen beim **Entladen** des Bleisammlers können in vereinfachter Form durch folgende chemische Gleichungen wiedergegeben werden:

Katode:

$$\overset{+4}{PbO_2} + 4\,H^+ + SO_4^{2-} + 2\,e^- \longrightarrow \overset{+2}{PbSO_4} + 2\,H_2O$$

Anode:

$$\overset{\pm 0}{Pb} + SO_4^{2-} \longrightarrow \overset{+2}{PbSO_4} + 2\,e^-$$

Durch Zusammenfassen der beiden Reaktionen ergibt sich für das Entladen des Bleisammlers folgende Zellreaktion:

$$\overset{+4}{PbO_2} + \overset{\pm 0}{Pb} + 4\,H^+ + 2\,SO_4^{2-} \longrightarrow 2\,\overset{+2}{PbSO_4} + 2\,H_2O\,.$$

Die Elektrodenprozesse liefern eine Zellspannung von $U = 2$ V.

▶ **Beim Bleisammler beruht die Umwandlung von chemischer Energie in elektrische Energie darauf, daß in einem insgesamt freiwillig verlaufenden Redoxprozeß die Blei(IV)-Ionen an der Katode zu Blei(II)-Ionen reduziert und an der Anode Bleiatome zu Blei(II)-Ionen oxydiert werden.**

Beim **Laden** verlaufen die Reaktionen unter Zufuhr von Elektroenergie in umgekehrter Richtung. Dabei ist zu beachten, daß der Pol, der beim Entladen Katode war, beim Laden zur Anode wird und umgekehrt. Der Pluspol eines Sammlers ist also beim Entladen die Katode und beim Laden die Anode.

Beim Laden finden folgende Reaktionen statt:

Katode:

$$\overset{+2}{PbSO_4} + 2\,e^- \longrightarrow \overset{\pm 0}{Pb} + SO_4^{2-}$$

Anode:

$$\overset{+2}{PbSO_4} + 2\,H_2O \longrightarrow \overset{+4}{PbO_2} + 4\,H^+ + SO_4^{2-} + 2\,e^-$$

Beim Laden erfolgt im Bleisammler ein durch Zufuhr von elektrischer Energie erzwungener Redoxprozeß. An der Ka-

▼ **68** Nach Abbildung 62 ist in einem Reagenzglas ein Bleisammler aufzubauen. Nach Einfüllen von 2 M Schwefelsäure als Elektrolyt wird der Bleisammler etwa 5 min geladen. Die Stromstärke wird so eingestellt, daß zu Beginn des Ladevorganges eine schwache Gasentwicklung an den Elektroden zu erkennen ist. Nach Beenden der Aufladung ist nacheinander ein Spannungsmeßgerät und ein Niedervoltelektromotor an die Elektroden des Bleisammlers anzuschließen.

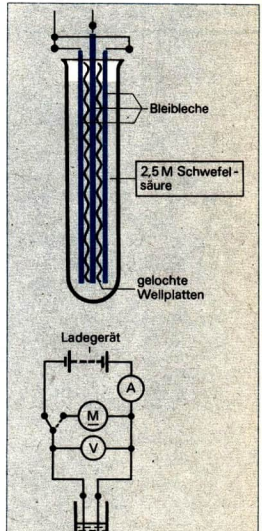


Abb. 62 Geräteanordnung und Schaltplan zur Demonstration des Ladens und des Entladens mit Hilfe eines Bleisammlermodells

① Erläutern Sie am Beispiel des Bleisammlers das Prinzip der Speicherung von elektrischer Energie!

② Erläutern Sie die Zellreaktion eines Bleisammlers als Redoxreaktion!

③ Eine Starterbatterie hat bei 12 V eine Speicherkapazität von 42 Ah. Berechnen Sie das Speichervermögen für Elektroenergie in Wh, die Entladedauer bei einer konstanten Leistungsentnahme von 15 W sowie die Masse an Blei(IV)-oxid, die beim Laden durch Oxydation von Bleisulfat an der Anode gebildet wird!

tode werden dabei Blei(II)-Ionen zu Bleiatomen reduziert. An der Anode werden Blei(II)-Ionen zu Blei(IV)-Ionen oxydiert. Elektrische Energie wird dabei in chemische Energie umgewandelt (Experiment 68, S. 143).

Zusammenfassend können die Reaktionen beim Entladen und Laden eines Bleisammlers durch folgende chemische Gleichung vereinfacht dargestellt werden:

$$\overset{+4}{PbO_2} + \overset{\pm 0}{Pb} + 4\,H^+ + 2\,SO_4^{2-} \underset{\text{Laden}}{\overset{\text{Entladen}}{\rightleftarrows}} 2\,\overset{+2}{PbSO_4} + 2\,H_2O\,.$$

▶ **Beim Entladen hat der Bleisammler die Funktion eines galvanischen Elements, beim Laden findet im Bleisammler eine Elektrolyse statt.** ① ② ③

Anwendung des Bleisammlers und anderer Sammlertypen

Prinzipien der Handhabung. Zur Erhaltung der vollen Funktionsfähigkeit des Bleisammlers gilt es, folgende Regeln zu beachten:

1. Regelmäßige Kontrolle des Ladezustands mindestens alle 4 Wochen, gegebenenfalls Laden des Sammlers,
2. Regelmäßige Kontrolle des Elektrolytstands, gegebenenfalls Nachfüllen von destilliertem Wasser,
3. Laden des Bleisammlers, sobald die Zellspannung auf 1,8 V abgesunken ist, weil durch die Bildung von grobkristallinem Bleisulfat sonst ein Wiederaufladen nicht im vollen Umfang möglich ist,
4. Einhalten der angegebenen maximalen Stromstärken.

Wie aus der Gesamtgleichung für das Laden und Entladen erkennbar ist, wird beim Entladen ein Teil der in der Elektrolytlösung enthaltenen Schwefelsäure in Form von Bleisulfat gebunden. Die Konzentration der Schwefelsäure ist daher im entladenen Zustand geringer als im geladenen Zustand. Da reine Schwefelsäure eine Dichte von $\varrho = 1{,}84\ \mathrm{g \cdot ml^{-1}}$ und Wasser eine Dichte von $\varrho = 1\ \mathrm{g \cdot ml^{-1}}$ hat, kann die Konzentration der Elektrolytlösung durch eine Dichtemessung mit Hilfe eines Aräometers ermittelt werden. Im geladenen Zustand beträgt die Dichte der Elektrolytlösung im Bleisammler $\varrho = 1{,}26\ \mathrm{g \cdot ml^{-1}}$, im entladenen Zustand soll sie nicht kleiner sein als $\varrho = 1{,}15\ \mathrm{g \cdot ml^{-1}}$.

Besonderheiten des Bleisammlers. Der Bleisammler ist eine der wenigen Konstruktionen, die eine technisch nutzbare Energiespeicherung ermöglichen. Bleisammler werden in großem Umfang stationär zur Notversorgung mit Elektroenergie bei Ausfall des Energienetzes, zum Beispiel für Beleuchtungszwecke und Zwecke der Informationsübermittlung (Telefon), eingesetzt. Bei guter Wartung kann heute bei stationär untergebrachten Sammlern eine Nutzungsdauer

von etwa 20 Jahren erreicht werden. Die Anzahl der möglichen Ladezyklen beträgt mehrere Tausend. Der Einsatz von Bleisammlern ist wegen seines geringen elektrischen Widerstandes aber auch dort möglich, wo kurzzeitig hohe Stromstärken zur Verfügung stehen müssen. Eine solche Anwendung sind Starterbatterien in Kraftfahrzeugen. Durch die Erschütterungen, die ein Lockern und teilweises Herausfallen des Elektrodenmaterials verursachen, und die Belastungen durch hohe Stromstärken (über 100 A), die ebenfalls ein Lockern des Elektrodenmaterials hervorrufen, haben Starterbatterien nur eine Nutzungsdauer von 3 bis 4 Jahren.

Andere Sammler. Außer dem Bleisammler werden technisch weitere Sammlertypen angewandt (Tab. 26).

Tabelle 26 Weitere technisch wichtige Sammlertypen

Name	Zellreaktion	Zellspannung in V im geladenen Zustand	Einsatzgebiete
Nickel-Kadmium-Sammler	$\overset{\pm0}{Cd} + 2\,\overset{+3}{Ni(OH)_3} \rightleftarrows \overset{+2}{Cd(OH)_2} + 2\,\overset{+2}{Ni(OH)_2}$	1,35	Straßenfahrzeuge, Personenwagen der Reichsbahn
Silber-Zink-Sammler	$\overset{+1-1}{Ag_2O_2} + 2\,\overset{\pm0}{Zn} + 2\,H_2O \rightleftarrows \overset{\pm0}{2\,Ag} + 2\,\overset{+2}{Zn^{2+}} + 4\,\overset{-2}{OH^-}$	1,7	Flugzeuge, Raumfahrt, Militärtechnik

63 Wiederholung und Übung

1. Erläutern Sie teilchenmäßig und energetisch die Vorgänge beim Auflösen eines echten Elektrolyten in Wasser!
2. Beschreiben Sie das Zustandekommen des Gleichgewichtszustandes an der Phasengrenze einer Elektrode!
3. Erläutern Sie das Prinzip der Anordnung der Metall/Metall-Ionen-Elektroden in der Spannungsreihe der Metalle!
4. Beschreiben Sie die Abhängigkeit des Elektrodenpotentials von der Art des Metalles, der Metall-Ionen-Konzentration und der Temperatur!
5. Beschreiben Sie Aufbau und Funktion des *Daniell*-Elements!

6. Erklären Sie mit Hilfe der elektrochemischen Spannungsreihe die elektrochemische Fällung eines Metalles an einem Beispiel! Entwickeln Sie für diese Reaktion die chemische Gleichung!
7. Begründen Sie, warum Kupfer nicht mit verdünnter Salpetersäure, aber mit konzentrierter Salpetersäure reagiert! Entwickeln Sie für die Reaktion von Kupfer mit konzentrierter Salpetersäure die chemische Gleichung!
8. Erläutern Sie die Vorgänge bei der elektrochemischen Korrosion an einem selbstgewählten Beispiel!
9. Informieren Sie sich bei Ihrer Tätigkeit in Industriebetrieben über Maßnahmen des Korrosionsschutzes!
10. Vergleichen Sie die elektrischen Leitungsvorgänge in Metallen und in Elektrolytlösungen!
11. Beschreiben Sie die Elektrodenreaktionen bei einer selbstgewählten Elektrolyse!
12. Erläutern Sie die Aussagen der Faradayschen Gesetze!
13. Erläutern Sie die Vorgänge bei der Schmelzflußelektrolyse zur Herstellung von Aluminium!
14. Vergleichen Sie die Energieumwandlung bei der Elektrolyse und beim Entladen eines galvanischen Elements!
15. Beschreiben Sie das Prinzip der Energiespeicherung im Bleisammler!

Lösungen zu Aufgaben

S. 10 ② $Q_m = -428{,}8\ kJ \cdot mol^{-1}$

S. 13 ⑤ a) $W_m = 4{,}54\ kJ \cdot mol^{-1}$
b) $W_m = -2{,}27\ kJ \cdot mol^{-1}$
c) $W_m = 3{,}39\ kJ \cdot mol^{-1}$
d) $W_m = 1{,}13\ kJ \cdot mol^{-1}$
⑥ $W_m = 0$

S. 17 ① $Q_m = -46{,}2\ kJ \cdot mol^{-1}$
$W_m = 2{,}27\ kJ \cdot mol^{-1}$
$\Delta_R U = -43{,}9\ kJ \cdot mol^{-1}$
② $\Delta_R U = -281{,}9\ kJ \cdot mol^{-1}$

S. 18 ① $\Delta_R H = +177{,}4\ kJ \cdot mol^{-1}$

S. 19 ④ $\Delta_B H = -1675\ kJ \cdot mol^{-1}$

S. 22 ① $\Delta_R H = -385\ kJ \cdot mol^{-1}$

S. 24 ① $\Delta_R H = -74{,}8\ kJ \cdot mol^{-1}$
② $\Delta_R H = -79{,}3\ kJ \cdot mol^{-1}$

S. 26 ① $\Delta_R H = -92{,}4\ kJ \cdot mol^{-1}$
② $\Delta_R H = -128{,}5\ kJ \cdot mol^{-1}$

S. 29 ④ $\Delta_R H = -408{,}0\ kJ \cdot mol^{-1}$ (C);
$\Delta_R H = -2024{,}0\ kJ \cdot mol^{-1}$ (C_3H_8)

S. 32 8. $Q = 3{,}12 \cdot 10^7\ kJ$
9. $\Delta_R H = -493{,}0\ kJ \cdot mol^{-1}$

S. 42 ① $n_{CH_3COOH} = 1\ mol$; $n_{C_2H_5OH} = 1\ mol$;
$n_{CH_3COOC_2H_5} = 2\ mol$; $n_{H_2O} = 2\ mol$;
$c_{CH_3COOH} = 2\ mol \cdot l^{-1}$;
$c_{C_2H_5OH} = 2\ mol \cdot l^{-1}$;
$c_{CH_3COOC_2H_5} = 4\ mol \cdot l^{-1}$;
$c_{H_2O} = 4\ mol \cdot l^{-1}$; $K_c = 4$
② $K_c = 3{,}25 \cdot 10^{-3}$
③ $n_{CH_3OH} = 18\ mol$
④ $n_{Ala.Gly} = 2 \cdot 10^{-8}\ mol$

S. 43 ⑤ $\eta_{max} = 67\%$; $\eta_{max} = 85\%$;
$\eta_{max} = 90\%$; $\eta_{max} = 93\%$;
$\eta_{max} = 94\%$
⑥ $\eta_{max} = 67\%$ (vor Zusatz von Wasser);
$\eta_{max} = 54\%$ (nach Zusatz von 1 mol Wasser)

S. 47 ② $V = 22{,}4\ l$
④ $n_{NH_3} = 0{,}9\ mol$;
$c_{NH_3} = 0{,}015\ mol \cdot l^{-1}$
⑤ $K_p = K_c \cdot (R_0 T)^{\Delta\nu}$

S. 48 ③ $V = 24{,}7\ m^3$

S. 49 ⑤ Wird $K_p = 5{,}5$ abgelesen, dann ist
$n_{H_2} = 0{,}44\ mol$; $n_{H_2} = 0{,}70\ mol$;
$n_{H_2} = 0{,}87\ mol$; $n_{H_2} = 0{,}93\ mol$

S. 51 ④ $\frac{n_{O_2}}{n_{SO_2}} = \frac{1{,}5}{1}$
⑤ $P_{O_2} = 0{,}13 \cdot 10^5\ Pa$

S. 54 ③ $L_{NaHCO_3} = 1{,}3 \cdot 10^{-3}\ mol^2 \cdot l^{-2} > 10^{-4}\ mol^2 \cdot l^{-2}$;
Die 0,01 M Natriumhydrogenkarbonatlösung ist nicht gesättigt.

S. 55 ④ $c_{Ag^+} = 1{,}6 \cdot 10^{-9}\ mol \cdot l^{-1}$;
$c_{Ag^+} = 1{,}6 \cdot 10^{-8}\ mol \cdot l^{-1}$;
$c_{Ag^+} = 6{,}3 \cdot 10^{-12}\ mol \cdot l^{-1}$;
$c_{Ag^+} = 1{,}0 \cdot 10^{-15}\ mol \cdot l^{-1}$
⑤ $c_{Ag^+} \cdot c_{Cl^-} = 10^{-8}\ mol^2 \cdot l^{-2} > 1{,}6 \cdot 10^{-10}\ mol^2 \cdot l^{-2}$;
Silberchlorid fällt aus.

S. 56 ① $l_{o_{BaSO_4}} = 2{,}3 \cdot 10^{-3}\ g \cdot l^{-1}$
② $c_{Ag^+} = 7{,}7 \cdot 10^{-7}\ mol \cdot l^{-1}$
③ $V_{H_2O} = 0{,}949\ l$
④ $m_{AgCl} = 0{,}7\ mg$

S. 58 ① $l_{o_{BaSO_4}} = 1 \cdot 10^{-5}\ mol \cdot l^{-1}$ (in Wasser);
$l_{1_{BaSO_4}} = 5 \cdot 10^{-10}\ mol \cdot l^{-1}$ (in 0,2 M H_2SO_4)
② $l_{o_{AgCl}} = 1{,}26 \cdot 10^{-5}\ mol \cdot l^{-1}$;
$l_{1_{AgCl}} = 1{,}6 \cdot 10^{-8}\ mol \cdot l^{-1}$;
$l_{o_{AgCl}} > l_{1_{AgCl}}$
③ $l_{1_{CaSO_4}} = 6{,}1 \cdot 10^{-4}\ mol \cdot l^{-1}$
④ $m_{FeS} = 2{,}7 \cdot 10^{-9}\ g$ (bei H_2O)
$m_{FeS} = 1{,}6 \cdot 10^{-18}\ g$ (bei H_2S)

S. 67 ④ $N = 6{,}02 \cdot 10^{16}$
⑤ $m_{H_3O^+} = 19\ g$; $m_{OH^-} = 17\ g$
⑥ $c_{H_3O^+} = 1{,}0 \cdot 10^{-11}\ mol \cdot l^{-1}$
⑦ $c_{H_3O^+} = 1{,}0\ mol \cdot l^{-1}$;
$c_{OH^-} = 1{,}0 \cdot 10^{-14}\ mol \cdot l^{-1}$;
$c_{H_3O^+} = 2{,}0 \cdot 10^{-2}\ mol \cdot l^{-1}$;
$c_{OH^-} = 0{,}5 \cdot 10^{-12}\ mol \cdot l^{-1}$

⑧ $c_{OH^-} = 1{,}0\ mol \cdot l^{-1}$;
$c_{H_3O^+} = 1{,}0 \cdot 10^{-14}\ mol \cdot l^{-1}$;
$c_{OH^-} = 2{,}0 \cdot 10^{-2}\ mol \cdot l^{-1}$;
$c_{H_3O^+} = 0{,}5 \cdot 10^{-12}\ mol \cdot l^{-1}$

S. 74 ① pH = —0,5; pH = 0; pH = 1,7; pH = 0,3; pH = 14,5; pH = 14; pH = 12,3; pH = 13,7

② $c_{H_3O^+} = 3{,}2 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot l^{-1}$;
$c_{H_3O^+} = 1{,}6 \cdot 10^{-5}\ mol \cdot l^{-1}$;
$c_{H_3O^+} = 6{,}3 \cdot 10^{-9}\ mol \cdot l^{-1}$;
$c_{H_3O^+} = 1{,}0 \cdot 10^{-11}\ mol \cdot l^{-1}$;
$c_{H_3O^+} = 1{,}0 \cdot 10^{-14}\ mol \cdot l^{-1}$;
$c_{OH^-} = 3{,}2 \cdot 10^{-12}\ mol \cdot l^{-1}$;
$c_{OH^-} = 6{,}3 \cdot 10^{-10}\ mol \cdot l^{-1}$;
$c_{OH^-} = 1{,}6 \cdot 10^{-6}\ mol \cdot l^{-1}$;
$c_{OH^-} = 1{,}0 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot l^{-1}$;
$c_{OH^-} = 1\ mol \cdot l^{-1}$

③ $c_{H_3O^+} > 1\ mol \cdot l^{-1}$

④ $c_{H_3O^+} < 1{,}0 \cdot 10^{-14}\ mol \cdot l^{-1}$;
$c_{OH^-} > 1\ mol \cdot l^{-1}$

⑤ pH = 3; pH = 1,7

S. 76 ③ pH = 2,4; pH = 3,4; pH = 11,6; pH = 10,6; pH = 2,1; pH = 7,1; pH = 13,3; pH = 11,6; pH = 13,0; pH = 0,9; pH = 5,1; pH = 9,2; pH = 12; pH = 1,1; pH = 13,3; pH = 5,8; pH = 2,9

S. 81 ⑥ $m_{NaOH} = 8\ g$

⑦ $m_{HCl} = 91{,}25\ g$

⑧ $V_{KOH} = 0{,}15\ l$

S. 83 ① $m_{NaOH} = 93{,}9\ mg$;
$n_{NaOH} = 2{,}35 \cdot 10^{-3}\ mol$

② $m_{HCl} = 72{,}5\ mg$;
$n_{HCl} = 1{,}99 \cdot 10^{-3}\ mol$

③ $m_{HCl} = 77{,}5\ mg \cdot 5 = 387{,}5\ mg$;
$n_{HCl} = 1{,}062 \cdot 10^{-2}\ mol$

S. 85 ② $K_s = 7{,}94 \cdot 10^{-7}\ mol \cdot l^{-1}$

S. 87 1. $n_{Ala.Gly} = 2 \cdot 10^{-8}\ mol$

S. 88 2. $P_{O_2} = 1{,}2\ kPa$
3. $c_{Ag^+} = 1{,}73 \cdot 10^{4}\ mol \cdot l^{-1}$
4. $L_{PbSO_4} = 1 \cdot 10^{-8}\ mol \cdot l^{-1}$
5. $c_{SO_4^{2-}} = 10^{-9}\ mol \cdot l^{-1}$

S. 91 ② $m_{Br_2} = 0{,}08\ g$

S. 93 ② $V_{CH_2=CH_2} = 4{,}9\ l$

S. 94 6. $V_{Cl_2} = 35\ l$

S. 95 8. $m_{Br_2} = 17{,}1\ g$

S. 97 ① $V_{CH_3-CH_2-CH_2-COO-CH_2-CH_3} \approx 1{,}8\ ml$

S. 98 3. a) $\Delta_R H = -16{,}1\ kJ \cdot mol^{-1}$
b) $\Delta_R H = -852{,}8\ kJ \cdot mol^{-1}$

S. 101 1. $m_C = 0{,}067\ g$; $m_H = 0{,}013\ g$
2. $n_C : n_H : n_O = 3\ mol : 8\ mol : 1\ mol$
3. $M = 32\ g \cdot mol^{-1}$

S. 102 4. C_6H_8O
5. $C_8H_8O_2$

S. 117 ② $\Delta E = 1{,}56\ V$
⑤ $m_{Zn} = 75{,}7\ g$

S. 124 ⑤ $[F] = \dfrac{A \cdot s \cdot N \cdot m}{A \cdot s \cdot m} = N$

S. 133 ① $I \cdot t = 0{,}161\ Ah$
② $m_{Ag} = 1{,}112\ mg$
③ a) $I \cdot t = 100{,}5\ MAh$
b) $V_{o_{H_2}} = V_{o_{Cl_2}} = 42000\ m^3$
④ $m_{Zn} = 17{,}6\ t$

S. 138 ① $W_{el} = 16\ MWh$

S. 142 ① $m_{Zn} = 0{,}61\ g$

S. 144 ③ $W_{el} = 504\ Wh$
$t = 33{,}6\ h$
$m_{PbO_2} = 187\ g$

Komplexe Aufgaben

1 Ermittlung von Summen- und Strukturformeln von Stoffen

Die Eigenschaften eines Stoffes sind weitgehend durch seine Zusammensetzung und seine Struktur bedingt.
Die Bestimmung der qualitativen und quantitativen Zusammensetzung ist Voraussetzung für die Ermittlung der Summen- und Strukturformeln von Stoffen.

1. Gegeben sind folgende Stoffproben:
   Polyäthylen, Polyvinylchlorid, Natriumchloridlösung, Natriumsulfatlösung und verdünnte Chlorwasserstoffsäure.
   Fertigen Sie einen Plan an, wie Sie diese Stoffe auf möglichst einfachem Wege identifizieren können!
   Begründen Sie Ihr Vorgehen!
   Entwickeln Sie die entsprechenden chemischen Gleichungen in Ionenschreibweise!
2. Ermitteln Sie aus den folgenden Ergebnissen der qualitativen und quantitativen Analyse die Summenformel eines Stoffes!
   Beachten Sie dabei die Schritte zur Ermittlung der Summenformel eines Stoffes auf Seite 100!
   Der Stoff enthält die Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff.
   0,615 g des Stoffes ergaben bei der Verbrennung 0,902 g Kohlendioxid und 0,369 g Wasser.
   0,030 g des Stoffes ergaben 24,9 ml Gas; die Messung erfolgte bei einer Temperatur von 298 K und bei einem Druck von 99309 Pa.
3. Für einen anderen organischen Stoff wurde die Summenformel $C_4H_8O_2$ ermittelt. Geben Sie zwei mögliche Strukturformeln an, und benennen Sie die entsprechenden Stoffe!
   Wie könnte nachgewiesen werden, ob eine der von Ihnen angegebenen Strukturformeln der Struktur des untersuchten Stoffes entspricht?

2 Nebengruppenelemente

Alle Elemente der Nebengruppen des Periodensystems bilden metallische Stoffe mit teilweise großer volkswirtschaftlicher Bedeutung.

1. Erläutern Sie am Beispiel der Elemente Mangan, Kupfer und Zink das Aufbauprinzip der Atomhülle der Nebengruppenelemente und die Zusammenhänge zwischen dem Atombau und der Stellung der Nebengruppenelemente im Periodensystem der Elemente!
2. Geben Sie für die Elemente Mangan, Zink und Chrom die möglichen Oxydationszahlen an!
3. Erläutern Sie den Zusammenhang zwischen dem Atombau der Nebengruppenelemente und den Redoxreaktionen von Stoffen, die aus Nebengruppenelementen aufgebaut sind!
4. Führen Sie folgende Experimente durch, und erklären Sie Ihre Beobachtungen!
   Geben Sie eine Spatelspitze wasserfreies Kupfer(II)-sulfat in etwa 10 ml Wasser!
   Setzen Sie tropfenweise Ammoniaklösung bis zum Überschuß zu!
   Versetzen Sie Kupfer mit 1 M Chlorwasserstoffsäure!
   Untersuchen Sie das Verhalten von Eisen in einer Kupfer(II)-sulfatlösung!
   Geben Sie zu einer Wasserstoffperoxidlösung eine Spatelspitze Mangan(IV)-oxid!
   Identifizieren Sie das entstehende Gas!
5. Erläutern Sie an Beispielen die Bedeutung einiger Nebengruppenelemente für die Volkswirtschaft der DDR!
6. Erläutern Sie das Prinzip der Herstellung von Elektrolytkupfer aus Rohkupfer!
   Lösen Sie folgende Aufgaben:
   Aus einer Kupfer(II)-sulfatlösung werden in 24 h in einer Elektrolysezelle 0,2 t Elektrolytkupfer gewonnen. Berechnen Sie die Stromstärke bei einer Stromausbeute von $\eta = 85\,\%$!
   Lösung: $I \approx 8{,}3 \cdot 10^3$ A
   Begründen Sie, weshalb mit möglichst hoher Stromstärke gearbeitet wird!

3 Redoxreaktionen

Viele chemische Reaktionen sind Redoxreaktionen.
Erläutern Sie in einer zusammenhängenden Darstellung das Wesen von Redoxreaktionen! Beziehen Sie dabei die Ergebnisse der folgenden Aufgaben und Experimente ein!

1. Führen Sie folgende Experimente durch, und fertigen Sie ein Protokoll an!
   a) Versetzen Sie Bromwasser mit einer Spatelspitze Zinkpulver!
   b) Geben Sie in eine Natriumsulfitlösung eine mit Schwefelsäure versetzte Kaliumdichromatlösung!
   c) Tropfen Sie zu einer mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerten Eisen(II)-sulfatlösung Kaliumpermanganatlösung!
   d) Bauen Sie ein galvanisches Kupfer-Zink-Element auf, und messen Sie die Spannung!
2. Entwickeln Sie für zwei der von Ihnen durchgeführten Experimente die entsprechenden chemischen Gleichungen in Ionenschreibweise für die korrespondierenden Redoxpaare!
3. Vergleichen Sie die Redoxreaktion mit der Säure-Base-Reaktion an je einem Beispiel! Stellen Sie dazu Wesen der Reaktionen, Donatoren, Akzeptoren, korrespondierende Paare und chemische Gleichungen in Ionenschreibweise in einer Übersicht zusammen!
4. Weisen Sie nach, daß bei der Herstellung von Eisen und Aluminium Redoxreaktionen ablaufen!
   Beschreiben Sie die technische Durchführung eines bedeutenden Redoxverfahrens!
5. Berechnen Sie die zur Produktion von 1 t Elektrolytkupfer notwendige Elektroenergie bei einer Stromausbeute von $\eta = 85\%$ und einer Badspannung von $U = 0{,}3$ V!
   (Für diese Berechnung gilt $z = 2$.)
   Lösung: $W_{el} \approx 300$ kWh

4 Chemische Bindung — Struktur und Eigenschaften der Stoffe

Die Art der chemischen Bindung zwischen den Atomen beziehungsweise Ionen und die Wechselwirkungen der Atome, Moleküle und Ionen untereinander bedingen die Struktur der Stoffe. Die physikalischen Eigenschaften der festen Stoffe sind in erster Linie von der Kristallstruktur der Stoffe abhängig.

1. Beschreiben Sie den Zusammenhang zwischen der Art der chemischen Bindung, der Struktur und einigen Eigenschaften
   a) bei salzartigen Stoffen am Beispiel des Natriumchlorids,
   b) bei metallischen Stoffen am Beispiel des Eisens,
   c) bei Molekülsubstanzen am Beispiel des Chlors,
   d) bei polymeren Stoffen am Beispiel des Diamants und des Polyvinylchlorids!
2. Beschreiben Sie die Bindungsverhältnisse und die Struktur folgender Stoffe: Diamant, Wasserstoff, Kupfer, Kalziumoxid, Natriumhydroxid, Wasser, Polyäthylen, Insulin, Natrium-tetrahydroxoaluminat(III), Hexamminkobalt-Komplex!
3. Weisen Sie experimentell nach, in welcher der gegebenen Lösungen Kupfer(II)- beziehungsweise Eisen(III)-Ionen enthalten sind!
   Entwickeln Sie die entsprechenden chemischen Gleichungen in Ionenschreibweise!
4. Geben Sie einen Überblick über die Bedeutung von Komplexverbindungen in der analytischen Chemie, in Technik und Natur!
5. Berechnen Sie die Masse an Zink, die erforderlich ist, um das in 100 l gebrauchtem Fixierbad gelöste Silber zu fällen!
   Ein Liter Lösung enthält 5 g Silber.
   Lösung: $m_{Zn} \approx 151$ g

5 Synthetische makromolekulare Stoffe

Überall in der Natur und in allen Bereichen unserer Gesellschaft sind makromolekulare Stoffe anzutreffen.
Die Produktion von synthetischen makromolekularen Stoffen wird ständig gesteigert. Vorrangig werden Polyvinylchlorid, Polyäthylen und Polyurethane hergestellt.

1. Weisen Sie an den Beispielen Polyvinylchlorid, Polyäthylen und Buna-S den Zusammenhang zwischen Struktur, Eigenschaften und Verwendungsmöglichkeiten der Stoffe nach!
2. Erläutern Sie am Beispiel von Polyvinylchlorid, Phenoplasten und Polyurethanen die chemischen Reaktionen, die zur Synthese dieser Stoffe führen!
   Vergleichen Sie diese chemischen Reaktionen, und ordnen Sie diese den Ihnen bekannten Arten der chemischen Reaktionen zu!
3. Wie würden Sie experimentell vorgehen, um Ihnen vorliegende Plastproben von Polyvinylchlorid, von Polystyren und von Polyäthylen zu identifizieren?
4. Erörtern Sie, warum Polyurethane als „Werkstoffe nach Maß" bezeichnet werden!
   Begründen Sie wesentliche Verwendungsmöglichkeiten!
5. Berechnen Sie, welches Volumen von Chlor (im Normzustand) mindestens benötigt wird, um eine Tonne PVC herzustellen!
   Chlor wird durch Elektrolyse einer wäßrigen Natriumchloridlösung gewonnen.
   Berechnen Sie die elektrische Energie, die für die Produktion des ermittelten Volumens an Chlor angewendet werden muß, wenn die Badspannung $U = 3{,}6$ V und die Stromausbeute $\eta = 90\,\%$ betragen!
   Gehen Sie von der Gleichung
   $\eta \cdot I \cdot t = F \cdot n \cdot z$ aus!
   Lösungen: $V_{Cl_2} \approx 180\ m^3$
   $W_{el} \approx 1720$ kWh

6 Energieumsatz bei chemischen Reaktionen

Kenntnisse über den ersten Hauptsatz der Thermodynamik dienen der Ermittlung des Energieumsatzes bei chemischen Reaktionen.

1. Erörtern Sie Möglichkeiten, die Energiebilanz bei chemisch-technischen Prozessen zu verbessern!
2. Die Herstellung von Äthin aus Kalziumkarbid kann durch folgende chemische Gleichung wiedergegeben werden:
   $CaC_2 + 2\,H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2$
   $\Delta_R H = -125{,}6\ kJ \cdot mol^{-1}$
   $T = 273$ K $\quad p = 101$ kPa $\quad (p = 760$ Torr$)$
   Erläutern Sie am Beispiel dieser Reaktion den ersten Hauptsatz der Thermodynamik!
   Erläutern Sie die Begriffe molare Reaktionsenergie und molare Reaktionsenthalpie!
3. Erläutern Sie Möglichkeiten zur Ermittlung der molaren Reaktionsenthalpien!
4. Vergleichen Sie die folgenden Neutralisationsreaktionen hinsichtlich ihrer molaren Reaktionsenthalpien:
   a) 50 ml 0,1 M Chlorwasserstoffsäure und 50 ml 0,1 M Natriumhydroxidlösung,
   b) 100 ml 1 M Chlorwasserstoffsäure und 100 ml 1 M Natriumhydroxidlösung,
   c) 50 ml 1 M Salpetersäure und 50 ml 1 M Kaliumhydroxidlösung!
   Begründen Sie Ihre Aussage!

7 Molare Reaktionsenthalpie

Eine Voraussetzung für eine energetisch günstige Führung chemisch-technischer Verfahren sind Kenntnisse über molare Reaktionsenthalpien. Außerdem lassen sich auf der Grundlage der molaren Reaktionsenthalpie Hinweise über die Verlaufsrichtung einer chemischen Reaktion geben.

1. Berechnen Sie die molaren Reaktionsenthalpien für die Herstellung von Generatorgas
   $2\,C + O_2 \longrightarrow 2\,CO$
   und für die Herstellung von Wassergas
   $C + H_2O \longrightarrow CO + H_2$!

   Lösungen:
   Herstellung von Generatorgas
   $\Delta_R H = -221\ kJ \cdot mol^{-1}$
   Herstellung von Wassergas
   $\Delta_R H = +157{,}5\ kJ \cdot mol^{-1}$

2. Begründen Sie, warum in der Technik ein Gemisch aus beiden Gasen hergestellt wird! Begründen Sie, daß aus Wassergas mehr Energie gewonnen werden kann als aus dem Gemisch beider Gase beziehungsweise aus Generatorgas allein! Gehen Sie dabei von gleichen Volumen beider Gase aus!

3. Berechnen Sie die molare Reaktionsenthalpie für die thermische Zersetzung des Kalziumkarbonats im Kalkstein!
   Lösung:
   $\Delta_R H = +177{,}4\ kJ \cdot mol^{-1}$
   Welche Verlaufsrichtung dieser chemischen Reaktion wird auf Grund der maximalen Verteilung begünstigt?

4. Vergleichen Sie Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid in bezug auf die Stärke ihrer Bindungen in den Molekülen!
   Begründen Sie Ihre Antwort mit den Werten der molaren Bildungsenthalpien und durch die Berechnung der Reaktionsenthalpie, die bei der Umwandlung von Stickstoffmonoxid in Stickstoffdioxid auftritt!

8 Molare Reaktionsenthalpie für die Neutralisation

Für viele Verfahren der Qualitätskontrolle in der chemischen Produktion sind Kenntnisse über Neutralisationsreaktionen notwendig. Berücksichtigen Sie die Ergebnisse der folgenden Aufgaben und Experimente bei Ihrer zusammenhängenden Darstellung!

1. Erläutern Sie das Wesen der Neutralisation als Einheit von Stoff- und Energieumsatz! Entwickeln Sie für die Neutralisation von Salpetersäure mit Kaliumhydroxidlösung die chemische Gleichung in ausführlicher und in verkürzter Ionenschreibweise!

2. Bestimmen Sie experimentell die molare Neutralisationsenthalpie für die Reaktion von Natriumhydroxidlösung mit Chlorwasserstoffsäure!
   Setzen Sie jeweils 50 ml 1 M Lösungen ein!
   Gehen Sie bei Ihrer Berechnung von der Größengleichung auf Seite 23 aus!

3. Warum ist die molare Neutralisationsenthalpie für die Reaktion von Schwefelsäure mit Kaliumhydroxidlösung und Salpetersäure mit Kalziumhydroxidlösung angenähert gleich?

9 Reaktionsgeschwindigkeit — Massenwirkungsgesetz

Die meisten chemischen Reaktionen führen zu chemischen Gleichgewichten.
Durch das Massenwirkungsgesetz wird die Zusammensetzung im chemischen Gleichgewicht quantitativ erfaßt und die Berechnung der Konzentration einzelner Stoffe ermöglicht.

1. Legen Sie Ihre Kenntnisse über die Einstellung eines chemischen Gleichgewichts dar!
   Erläutern Sie die Veränderung der Geschwindigkeiten der Hin- und Rückreaktion beziehungsweise der Gesamtreaktion bis zur Einstellung eines Gleichgewichts! Verwenden Sie hierbei Geschwindigkeitsgleichungen und Geschwindigkeit-Zeit- beziehungsweise Konzentration-Zeit-Diagramme!
   Zeichnen Sie ein Konzentration-Zeit-Diagramm für den Fall, daß die Geschwindigkeit der Rückreaktion vernachlässigbar klein ist!

2. Untersuchen Sie am Beispiel der Reduktion von Kaliumpermanganat durch Oxalsäure Möglichkeiten zur Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit!
   Geben Sie zu je 3 ml
   a) Oxalsäurelösung
   b) 1 : 1 mit Wasser verdünnter Oxalsäurelösung und
   c) 1 : 1 mit Wasser verdünnter und auf etwa 50 °C erwärmter Oxalsäurelösung je 1 Tropfen 1 M Kaliumpermanganatlösung!
   Messen Sie die Zeiten, die zwischen dem Vermischen der Lösungen und dem Verschwinden der Violettfärbung vergehen!
   Erklären Sie die Meßergebnisse unter Anwendung der teilchenmäßigen Betrachtungsweise!

3. Berechnen Sie die Ausbeute an Äthansäureäthylester, bezogen auf das eingesetzte Äthanol, wenn von
   a) 1 mol Äthanol und 1 mol Äthansäure und
   b) 1 mol Äthanol und 3 mol Äthansäure ausgegangen wird.
   Wie ändert sich die Ausbeute, wenn je 1 mol Wasser zugesetzt wird?
   Lösungen: $\eta_a \approx 66{,}6\%$; $\eta_b \approx 90\%$
   Begründen Sie die Ergebnisse Ihrer Berechnungen! ($K_c = 4$)

10 Stickstoffverbindungen

In unserer Republik wird die Produktion von Stickstoffdüngemitteln ständig gesteigert. Stickstoffdüngemittel sind vor allem Ammoniak, einige Ammoniumsalze und Harnstoff.

1. In unserer Republik wird Ammoniak katalytisch bei einer Temperatur $T = 750$ K und bei einem Druck $p = 20$ MPa hergestellt.
   Begründen Sie die Wahl der Bedingungen unter Anwendung des Prinzips von Le Chatelier und des Massenwirkungsgesetzes!
   Beziehen Sie in Ihre Darlegungen folgende Gleichgewichtskonstanten der Ammoniaksynthese ein:

T in K	K_p in Pa^{-2}
573	17
773	1,5

2. Ermitteln Sie experimentell, welche der drei gegebenen Salzlösungen Ammoniumsulfat enthält! Erläutern Sie die geplanten Untersuchungsschritte, die zur Identifizierung der Verbindung führen!

3. Bestimmen Sie den pH-Wert einer wäßrigen Ammoniumsulfatlösung!
   Erklären Sie das Ergebnis!
   Entwickeln Sie die chemische Gleichung in Ionenschreibweise für die Reaktion des Ammoniumsulfats mit Wasser!

4. Berechnen Sie den Massenanteil an Stickstoff im Ammoniumsulfat und im Harnstoff in Prozent!
   Lösungen:
   Ammoniumsulfat $w_N \approx 21{,}2\%$
   Harnstoff $w_N \approx 47{,}7\%$
   Ziehen Sie aus den Ergebnissen Schlußfolgerungen für den Einsatz von Harnstoff und Ammoniumsulfat als Düngemittel!

5. Erläutern Sie an Beispielen Strukturmerkmale und Eigenschaften der 2-Aminosäuren!

11 Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf Gas- und Löslichkeitsgleichgewichte

Auf der Grundlage des Massenwirkungsgesetzes sind quantitative Aussagen über chemische Reaktionen in Produktion und Labor möglich. Daraus können Konsequenzen für die ökonomisch günstige Durchführung chemisch-technischer Prozesse abgeleitet werden.

1. Wasserstoff kann durch Konvertierung hergestellt werden.

   $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$;
   $\Delta_R H = -41\ kJ \cdot mol^{-1}$

   Für $T = 800\ K$ gilt $K_c = 4$.
   Ermitteln Sie das Volumenverhältnis Wasserdampf zu Kohlenmonoxid, das den größten ökonomischen Nutzen bringt!

2. Erläutern Sie die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten für die Konvertierung!
   Leiten Sie Folgerungen für eine ökonomisch günstige Wahl der Reaktionstemperatur ab!

3. Vervollständigen Sie dazu folgende Tabelle!
   Legen Sie folgende Preise zugrunde:
   Wasserdampf 0,09 M je m³, Wasserstoff 0,90 M je m³!

Beispiel	Volumen bei Reaktionsbeginn in m³		Volumen im Gleichgewicht in m³	Kosten des Wasserdampfes in M	Erlös für Wasserstoff in M	Gewinn in M
	V_{CO}	V_{H_2O}	V_{H_2}			
A	1	1				
B	1	2				
C	1	3	0,91	0,27	0,82	0,55
D	1	5	0,95			
E	1	8	0,97			

4. Stellen Sie den Gewinn in Abhängigkeit vom Volumen des eingesetzten Wasserdampfes grafisch dar!
   Werten Sie das Ergebnis aus ökonomischer Sicht!

5. Vergleichen Sie die Löslichkeit von Silberhalogeniden!
   Sie erhalten dazu drei Lösungen:

Lösung	Konzentration
A	$c_{Cl^-} = 0{,}5\ mol \cdot l^{-1}$
B	$c_{I^-} = 0{,}5\ mol \cdot l^{-1}$
C	$c_{Cl^-} = c_{I^-} = 0{,}5\ mol \cdot l^{-1}$

   Versetzen Sie je 1 ml der Lösungen mit je einem Tropfen 0,1 M Silbernitratlösung!
   Werten Sie Ihre Beobachtungen aus!
   Nutzen Sie folgende Angaben:

Salz	Farbe	Löslichkeitsprodukt bei 298 K
Silberchlorid	weiß	$10^{-10}\ mol^2 \cdot l^{-2}$
Silberjodid	gelb	$10^{-16}\ mol^2 \cdot l^{-2}$

6. Begründen Sie die unterschiedliche Löslichkeit von Silberchlorid in Wasser und in 0,1 M Chlorwasserstoffsäure!
   Lösungen: $l_1 = 10^{-5}\ mol \cdot l^{-1}$
   $l_2 = 10^{-9}\ mol \cdot l^{-1}$

12 Säure-Base-Gleichgewichte in wäßrigen Lösungen

Sehr viele chemische Reaktionen verlaufen in wäßrigen Lösungen. Auf der Grundlage des Massenwirkungsgesetzes sind quantitative Aussagen über Säure-Base-Gleichgewichte in wäßrigen Lösungen möglich.

1. Erläutern Sie an folgenden Beispielen den Begriff korrespondierendes Säure-Base-Paar!
   Prüfen Sie die wäßrigen Lösungen von
   a) Ammoniak,
   b) Äthansäure,
   c) Ammoniumchlorid und
   d) Natriumazetat
   mit Unitest-Indikator!
   Entwickeln Sie die chemischen Gleichungen für die entsprechenden Protolysegleichgewichte!
2. Stellen Sie aus zwei der oben angegebenen Lösungen eine Pufferlösung her!
   Begründen Sie Ihr Vorgehen! Weisen Sie experimentell nach, daß eine Pufferlösung entstanden ist!
3. Erläutern Sie die technische und biologische Bedeutung von Pufferlösungen!
4. Bestimmen Sie die Konzentration einer Natriumhydroxidlösung durch Titration mit einer 0,1 M Chlorwasserstoffsäure!
   Berechnen Sie die Masse und die Stoffmenge an Natriumhydroxid, die in 100 ml dieser Lösung enthalten sind!

13 Reaktionsarten

Die einzelnen chemischen Reaktionen lassen sich Reaktionsarten zuordnen. Solche Reaktionsarten sind Redoxreaktion, Säure-Base-Reaktion, Substitutionsreaktion, Additionsreaktion, Eliminierungsreaktion und Fällungsreaktion.

1. Stellen Sie in einer Übersicht die wesentlichen Merkmale der genannten Reaktionsarten zusammen!
2. In gekennzeichneten Gefäßen sind Lösungen folgender Stoffe enthalten:
   Natriumchlorid, Natriumsulfat, Natriumkarbonat.
   Führen Sie die entsprechenden Nachweisreaktionen durch!
   Geben Sie an, in welchem Gefäß sich der jeweilige Stoff befindet!
   Entwickeln Sie die chemischen Gleichungen für diese Nachweisreaktionen in Ionenschreibweise!
3. Prüfen Sie experimentell Vergaserkraftstoff auf ungesättigte Verbindungen!
   Beschreiben und erklären Sie Ihre Beobachtungen!
4. Führen Sie die folgenden Experimente durch!
   Tauchen Sie je ein Zinkblech in
   a) Kupfer(II)-sulfatlösung und
   b) verdünnte Schwefelsäure!
   Erläutern Sie die ablaufenden chemischen Reaktionen!
   Bestimmen Sie die Reaktionsart dieser chemischen Reaktionen!
5. Zeigen Sie experimentell, daß durch die chemischen Reaktionen in einem Kupfer-Zink-Element elektrische Energie freigesetzt wird!
   Berechnen Sie die Elektrizitätsmenge, die theoretisch durch Umsatz von 10 g Zink ($z = 2$) freigesetzt wird!
6. Begründen Sie, warum die molaren Reaktionsenthalpien der folgenden chemischen Reaktionen annähernd gleich sind:
   a) Natriumhydroxidlösung mit Chlorwasserstoffsäure,
   b) Kalziumhydroxidlösung mit Salpetersäure,
   c) Natriumhydroxidlösung mit Äthansäurelösung!
   Welcher Reaktionsart lassen sich diese chemischen Reaktionen zuordnen?

14 Wasser

Sehr viele chemische Reaktionen verlaufen – sowohl in der Natur als auch in der Technik – in wäßrigen Lösungen.
Wasser ist das wichtigste und zugleich das billigste Lösungsmittel.

1. Erläutern Sie die Bindungsverhältnisse im Wassermolekül!
   Beschreiben Sie die Wirkung des Wassers beim Auflösen eines Natriumchloridkristalls!
2. Bestimmen Sie die *p*H-Werte von drei gegebenen Lösungen A, B und C!
   Schließen Sie daraus, in welcher Lösung Ammoniumsulfat, Natriumsulfat beziehungsweise Natriumkarbonat enthalten ist!
   Begründen Sie Ihre Aussagen!
3. Bei der Herstellung von Natriumkarbonat wird als Zwischenprodukt Natriumhydrogenkarbonat gebildet:

   $$NaCl + H_2O + NH_3 + CO_2 \longrightarrow NaHCO_3 + NH_4Cl;$$

   $\Delta_R H = -103{,}1\ kJ \cdot mol^{-1}$
   Die Wärme wird im Gegenstromverfahren durch Kühlwasser abgeführt, das sich nur auf 45 °C erwärmen darf.
   Berechnen Sie das Volumen an Kühlwasser, das je Tonne Natriumhydrogenkarbonat erforderlich ist, wenn die Ausgangstemperatur
   a) 10 °C und
   b) 25 °C
   beträgt!
   Leiten Sie Folgerungen für die Standortwahl chemischer Betriebe ab!
   Erörtern Sie Folgen lang anhaltender hochsommerlicher Temperaturen auf die Produktion von Stoffen, deren Herstellung große Kühlwassermengen erfordert!
4. Für die analytische Chemie ist das Löslichkeitsprodukt von Salzen bedeutsam. Bei 20 °C lösen sich
   a) in einem Liter Wasser $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ g Silberchlorid und
   b) in einem Liter 0,1 M Chlorwasserstoffsäure $1{,}57 \cdot 10^{-7}$ g Silberchlorid.
   Erklären Sie die unterschiedlichen Löslichkeiten!

15 Elektrochemische Korrosion — Korrosionsschutz

Durch die elektrochemische Korrosion der metallischen Werkstoffe entstehen unserer Volkswirtschaft jährlich große Verluste. Für den Korrosionsschutz sind deshalb umfangreiche Mittel bereitzustellen.

1. Erörtern Sie verschiedene Möglichkeiten des Korrosionsschutzes!
   Gehen Sie dabei von den Bedingungen für das Zustandekommen der elektrochemischen Korrosion aus! Beziehen Sie Beispiele aus dem Schiff- und Maschinenbau in Ihre Darstellung ein!
2. Führen Sie folgende Experimente durch:
   a) In einem Reagenzglas mit angeschlossenem Kolbenprober werden einige Körner reines Zink mit 5 ml Chlorwasserstoffsäure zur Reaktion gebracht.
   b) In einem zweiten Reagenzglas werden einige Körner Zink, die zuvor mit etwas Kupfer(II)-sulfatlösung behandelt worden sind, ebenfalls mit 5 ml Chlorwasserstoffsäure zur Reaktion gebracht.
   In beiden Experimenten ist die Zeit bis zur Entwicklung von 20 ml Wasserstoff zu messen.
   Erklären Sie die unterschiedliche Reaktionsdauer!
   Entwickeln Sie die entsprechenden chemischen Gleichungen!
3. Vergleichen Sie die Korrosionsvorgänge, die bei der Oberflächenbeschädigung an verzinktem Stahlblech und an verzinntem Stahlblech auftreten können.
   Begründen Sie Ihre Aussagen mit Hilfe der elektrochemischen Spannungsreihe!
4. Berechnen Sie die Masse an Kupfer und den theoretischen Verbrauch an elektrischer Energie, die benötigt werden, wenn ein kugelförmiges Werkstück mit einem Durchmesser von $d = 100$ mm mit einer Schutzschicht von Kupfer mit einer Stärke von 0,1 mm überzogen werden soll!
   Lösungen: $m_{Cu} \approx 28$ g
   $I \cdot t \approx 23{,}45$ Ah

Register

A

Additionsreaktion 93
Akkumulator 138 142 ··· 145
Aktivierungsenergie 37
Ammoniaksynthese 49 50
Ampholyte 62
amphoter 62
Analyse, qualitative 81
– quantitative 81
Anion 104
Äquivalenzpunkt 82
Ausbeute 43 ··· 46
– Einfluß der Gesamtkonzentration 45
– Einfluß der Konzentration eines Ausgangsstoffes 45
– Einfluß der Konzentration eines Reaktionsproduktes 46
– Einfluß der Reaktionsbedingungen 43
– Einfluß der Temperatur 44
Autoprotolyse 66
Autoprotolysegleichgewicht 66
Avogadrosche Konstante 132

B

Basekonstante 70
Basereaktion mit Wasser 68
Batterie 140
Bauxit 135
Bezugselektrode 112
Bildungsenthalpie, molare 19 20 25
Bleisammler 142 143
– Anwendung 144
– Reaktion an Elektroden 143
Bosch, C. 50
Brennstoffzelle 142
Brönsted, Johannes Nikolaus 61

C

chemisch-technische Prozesse, ökonomisch günstige Führung 51
Chloralkali-Elektrolyse 128 129

D

Daniell-Element 115 116
Diaphragma 116
Doppelschicht, elektrochemische 109

E

Elektrizitätsmenge 131
Elektrochemie 103 ··· 146
Elektrode 108
Elektroden, Reaktionen 126 127
Elektrodenpotential 108 ··· 111
– Ausbildung 108 ··· 110
– Einfluß von Stoffart, Konzentration, Temperatur 111
Elektrolyse 125 ··· 138
– Begriff 127
– Vorgänge 125 ··· 130
Elektrolyte 104 ··· 107
– echte 104 ··· 106
– potentielle 107
Elektrolytkupfer 130
Element, galvanisches 115 138 ··· 142
– als Spannungsquelle 138
– Arten 118
Elementarladung 132
Eliminierungsreaktion 93
energetische Aspekte chemisch-technischer Verfahren 27 ··· 29
Energie, Änderung der molaren inneren 15
Energie, chemische 116 138 139
– Umwandlung in elektrische Energie 138 ··· 145
Energie, elektrische 116 138 139
Energie, innere 14
– Änderung 14 ··· 16
Energiebilanz 17 ··· 29
Energieumsatz bei chemischen Reaktionen 7 ··· 32
Enthalpie, minimale 30
erster Hauptsatz der Thermodynamik, Anwendung auf chemische Reaktionen 8 ··· 20

F

Fällung, elektrochemische 117
– fraktionierte 57

Fällungsreaktion 90
Faraday, Michael 131
Faradaysche Gesetze 130 ··· 134
– Anwendung 133 134
– erstes Faradaysches Gesetz 130 131
– zweites Faradaysches Gesetz 131 132
Faradaysche Konstante 132
Farbindikatoren 84 ··· 86
Füllelement 142

G

Gasgleichgewichte 46
Gesamtgeschwindigkeit 35
Geschwindigkeitsgleichung 37
Geschwindigkeitskonstante 37 38
– Autoprotolysegleichgewicht 66
– Berechnung 42
– Temperaturabhängigkeit 40
Gitterenthalpie, molare 106
Gleichgewicht, chemisches 32 ··· 87
– Einstellung 34 35 97 98
– und Reaktionsgeschwindigkeit 34 35
– Veränderung 98
Gleichgewicht, dynamisches 35
Guldberg, Cato Maximilian 39

H

Haber, F. 50
Heizwert 29
Hess, Hermann Heinrich 24
Hydratation 105 106
Hydratationsenthalpie, molare 106
Hydronium-Ionen 60
– Konzentration 68

I

Indikator, Umschlagbereiche 85 86
– Umschlagpunkt 84 85
Indikatorsäure 84
Ionen, Wanderung 125
Ionenprodukt des Wassers 66
– Berechnung 67
– Temperaturabhängigkeit 66

K

kalorimetrische Bestimmung 21 ··· 23
– der molaren Bildungsenthalpie 22
– der molaren Reaktionsenthalpie für die Neutralisation 23
Kation 104
Kationen, hydratisierte als Säuren 72
Katode 116 126 128
Konvertierungsgleichgewicht 48
Korrosion, elektrochemische 118 ··· 124
Korrosion an verzinktem Stahlblech 120
Korrosion an verzinntem Stahlblech 119
Korrosionsschutz 122 ··· 124
Korrosionsschutzschichten 123
Kryolith 136

L

Ladung, molare 132 133
Leclanché-Element 141
Leitfähigkeit, elektrolytische 125
Lokalelement 118 119
Löslichkeit, Veränderung 57 ··· 59
– Berechnung 58
– Erhöhung durch Komplexbildung 58
– Verringerung durch gleichionige Zusätze 57
Löslichkeitsgleichgewichte 52 ··· 59
Löslichkeitsprodukt 53 ··· 55
– und Löslichkeit 56
Lösung, gesättigte 33
– Konzentrationsbestimmung 81 82
– ungesättigte 54
Lösungsenthalpie, molare 107

M

Maßanalyse 81
Massenwirkungsgesetz 34 ··· 46
– Anwendung 41 ··· 46
– Gasgleichgewichte 46 47
– Gleichung 39
– kinetische Ableitung 38 ··· 40
– Schrittfolge für Berechnungen 41
– und Konvertierungsgleichgewicht 48 49
– wichtige chemisch-technische Prozesse 49 ··· 51
Metall/Metall-Ionen-Elektrode 108 110
– Symbol für 108

N

Nernst, W. 49
Neutralisation 80
Neutralisationsanalyse 81
– Auswertung 82 83
– Berechnung 83
– Grundlagen 81
– Verlauf 84 ··· 86

Neutralisationskurven 86
– Ermittlung 86 87
– Verlauf 87
Nickel-Kadmium-Sammler 145

O

Ostwald, Wilhelm 142

P

Partialdruck 46 47
Phasen 52
Phasengrenzfläche, chemisches Gleichgewicht 110
Phasengrenzfläche, Vorgänge 108 109
*p*H-Sprung 87
*p*H-Wert 68
– Berechnungen bei starken bis schwachen Säuren und Basen 75 ··· 78
– Berechnungen bei starken Säuren und Basen 73 ··· 74
Primärelement 138 ··· 142
Protolyse 62
Protolysegleichgewicht 63 64
– des Wassers 66 67
Protolyseprodukte 72
Protonenakzeptoren 62
Protonendonatoren 62
Protonenübergang, Reaktionen mit 60 61
Pufferlösungen 78 79
Puffersysteme 79

R

Raffination, elektrochemische 129
Reaktion, chemische 43
– Ausbeute 43
– Gesetzmäßigkeiten 95 ··· 99
– Triebkraft 30
– Verlaufsrichtung 30 31
Reaktion, elektrochemische 116 117
Reaktionsarten 90 ··· 95
Reaktionsenergie, molare 16
Reaktionsenthalpie, molare 17 18 96 97
– Berechnung 18 25 ··· 27
– Bestimmung 21 ··· 27
– Diskussion 19 20
Reaktionsenthalpien, Bedeutung 27 ··· 31
Reaktionsgeschwindigkeit 34 ··· 38
– Abhängigkeit 36 ··· 38 97
– als Differentialquotient 35
Reaktionsgeschwindigkeit, Hinreaktion 34 35
– Rückreaktion 34 35
Reaktionswärme 8 9
Reaktionswärme, molare 8 ··· 10
– bei konstantem Druck 14
– bei konstantem Volumen 14
– Berechnung 9 10
Redoxreaktion 90 91
Rosten 121 122
Ruben-Mallory-Zelle 142

S

Salze, Auflösen 52 53 105 106
– Fällen 52 53
– Schmelzen 104 105
– Struktur 104
Sammler 138 142 ··· 145
Satz von *Hess* 23 ··· 25
säure-base-amphoter 62
Säure-Base-Gleichgewicht in wäßrigen Lösungen 59 ··· 87
Säure-Base-Paare, korrespondierende 63 64
Säure-Base-Reaktion 62 91 92
– mit Wasser 68 ··· 71
– Vergleich mit Redoxreaktionen 64 65
Säure-Base-Theorie nach *Arrhenius* 60
– nach *Brönsted* 61 62
Säurekonstante 70
Säurereaktion mit Wasser 68
Schmelzflußelektrolyse 134 ··· 135
Schmelzflußelektrolyse von Aluminiumoxid 136 ··· 138
– Aufbau der Elektrolysezelle 136
– Berechnung zum Stoffumsatz 137 138
– Reaktion an Elektroden 136
Schwefeldioxid/Schwefeltrioxid-Gleichgewicht 50
Sekundärelement 138 142 ··· 145
Silber-Zink-Sammler 145
Sörensen, Soeren Paul Lauritz 68
Spannungsreihe, elektrochemische 112 ··· 117
Standardelektrodenpotentiale 112 ··· 115
Standardwasserstoffelektrode 112
Stöchiometriezahl 10
Stoffe, Zusammensetzung 99 ··· 102
Stoffgemisch, Prüfen auf Ionen 99 100
Stoffmenge der Ausgangsstoffe, Berechnung 48 49
Stoffmenge der Formelumsätze 9
Stoffmenge des Reaktionsproduktes, Berechnung 42

Stoffmengenkonzentration 55
Stoffumsatz und Energieumsatz 8 ··· 11
Stromausbeute 137
Stromschlüssel, elektrolytischer 111
Substitutionsreaktion 92
Summenformel, Ermittlung 100 101
System, abgeschlossenes 11
System, chemisches 10 11
System, geschlossenes 11
System, offenes 11
Systeme, heterogene 52
– homogene 52

T

Titration 81
Triebkraft der chemischen Reaktion 30
Trockenelement 141

U

Umgebung 10 11

V

Verlaufsrichtung einer chemischen Reaktion 30 31
Verteilung, maximale 30
Volumen, molares, Änderung 12
Volumenarbeit 11 ··· 14
Volumenarbeit, molare 12 ··· 14
– Berechnung 13
Vorgang 16 17 106 107
– endotherm 107
– exotherm 107
– freiwilliger 106
– isobarer 16
– isochorer 16

W

Waage, Peter 39
Wasserstoffelektrode 112

Z

Zelle, galvanische 115
Zellreaktion 116 141
Zellspannung 115
Zementation 117
Zink-Kohle-Element 140 ··· 142
– technische Anwendung 141

Abbildungsnachweis

ADN-ZB Haseloff (S.7), ADN-ZB Siebahn (S.33), Angelika Roßberg (Innentitelbild, S. 89), VEB Chemiekombinat Bitterfeld (S. 103), Volk und Wissen Volkseigener Verlag Berlin (Abb. 57), Zentralbild Schaar (Abb. 56)

Periodensystem der Elemente (Langperiodensystem)

Periode	I. Hauptgruppe	II. Hauptgruppe	III. Nebengruppe	IV. Nebengruppe	V. Nebengruppe	VI. Nebengruppe	VII. Nebengruppe	VIII. Nebengruppe	VIII. Nebengruppe	I. Nebengruppe	II. Nebengruppe	III. Hauptgruppe	IV. Hauptgruppe	V. Hauptgruppe	VI. Hauptgruppe	VII. Hauptgruppe	VIII. Hauptgruppe
1	1 1,008 2,1 H Wasserstoff																2 4,003 He Helium
2	3 6,94 1,0 Li Lithium	4 9,01 1,5 Be Beryllium										5 10,81 2,0 B Bor	6 12,01 2,5 C Kohlenstoff	7 14,007 3,0 N Stickstoff	8 15,999 3,5 O Sauerstoff	9 18,998 4,0 F Fluor	10 20,18 Ne Neon
3	11 22,989 0,9 Na Natrium	12 24,31 1,2 Mg Magnesium										13 26,98 1,5 Al Aluminium	14 28,09 1,8 Si Silizium	15 30,97 2,1 P Phosphor	16 32,06 2,5 S Schwefel	17 35,45 3,0 Cl Chlor	18 39,95 Ar Argon
4	19 39,10 0,8 K Kalium	20 40,08 1,0 Ca Kalzium	21 44,96 1,3 Sc Skandium	22 47,90 1,5 Ti Titan	23 50,94 1,6 V Vanadin	24 51,996 1,6 Cr Chrom	25 54,94 1,5 Mn Mangan	26 55,85 1,8 Fe Eisen	27 58,93 1,8 Co Kobalt	28 58,70 1,8 Ni Nickel	29 63,55 1,9 Cu Kupfer	30 65,38 1,6 Zn Zink	31 69,72 1,6 Ga Gallium	32 72,59 1,8 Ge Germanium	33 74,92 2,0 As Arsen	34 78,96 2,4 Se Selen	35 79,90 2,8 Br Brom	36 83,80 Kr Krypton
5	37 85,47 0,8 Rb Rubidium	38 87,62 1,0 Sr Strontium	39 88,91 1,3 Y Yttrium	40 91,22 1,4 Zr Zirkonium	41 92,91 1,6 Nb Niob	42 95,94 1,8 Mo Molybdän	43 [97] 1,9 Tc Technetium	44 101,07 2,2 Ru Ruthenium	45 102,91 2,2 Rh Rhodium	46 106,44 2,2 Pd Palladium	47 107,87 1,9 Ag Silber	48 112,40 1,7 Cd Kadmium	49 114,82 1,7 In Indium	50 118,69 1,8 Sn Zinn	51 121,75 1,9 Sb Antimon	52 127,60 2,1 Te Tellur	53 126,90 2,5 I Jod	54 131,30 Xe Xenon
6	55 132,91 0,7 Cs Zäsium	56 137,34 0,9 Ba Barium	57* 138,91 1,1 La Lanthan	72 178,49 1,3 Hf Hafnium	73 180,95 1,5 Ta Tantal	74 183,85 1,7 W Wolfram	75 186,2 1,9 Re Rhenium	76 190,2 2,2 Os Osmium	77 192,2 2,2 Ir Iridium	78 195,09 2,2 Pt Platin	79 196,97 2,4 Au Gold	80 200,59 1,9 Hg Quecksilber	81 204,37 1,8 Tl Thallium	82 207,2 1,8 Pb Blei	83 208,98 1,9 Bi Wismut	84 209 2,0 Po Polonium	85 [210] 2,2 At Astat	86 [222] Rn Radon
7	87 [223] 0,7 Fr Franzium	88 226,02 0,9 Ra Radium	89** [227] 1,1 Ac Aktinium	104 [261] (Ku) Kurtschetovium	105 [262] (Ns) Nielsbohrium													

* Lanthanide

6	58 140,12 1,1 Ce Zer	59 140,91 1,1 Pr Praseodym	60 144,24 1,1 Nd Neodym	61 [145] 1,1 Pm Promethium	62 150,35 1,2 Sm Samarium	63 151,96 1,2 Eu Europium	64 157,25 1,2 Gd Gadolinium	65 158,92 1,2 Tb Terbium	66 162,50 1,2 Dy Dysprosium	67 164,93 1,2 Ho Holmium	68 167,26 1,2 Er Erbium	69 168,93 1,2 Tm Thulium	70 173,04 1,2 Yb Ytterbium	71 174,97 1,2 Lu Lutetium

** Aktinide

7	90 232,04 1,3 Th Thorium	91 231,03 1,5 Pa Protaktinium	92 238,03 1,7 U Uran	93 237,05 1,3 Np Neptunium	94 [244] 1,3 Pu Plutonium	95 [243] 1,3 Am Amerizium	96 [247] 1,3 Cm Curium	97 [247] 1,3 Bk Berkelium	98 [251] 1,3 Cf Kalifornium	99 [252] 1,3 Es Einsteinium	100 [257] 1,3 Fm Fermium	101 [258] 1,3 Md Mendelevium	102 [259] 1,3 No Nobelium	103 [260] 1,3 Lr Lawrencium

Schlüssel

Eigenschaften der Oxide:

- basisch
- basisch/sauer
- sauer
- Edelgase

Elektronegativitätswert

Ordnungszahl

Farbe

7 14,007 3,0 N Stickstoff

Name Symbol relative Atommasse

Die relativen Atommassen in eckigen Klammern beziehen sich auf das längstlebige gegenwärtig bekannte Isotop des betreffenden Elements.

Kurzwort: 03 12 53 Lehrb. Chemie Kl12
Schulpreis DDR: 3,40