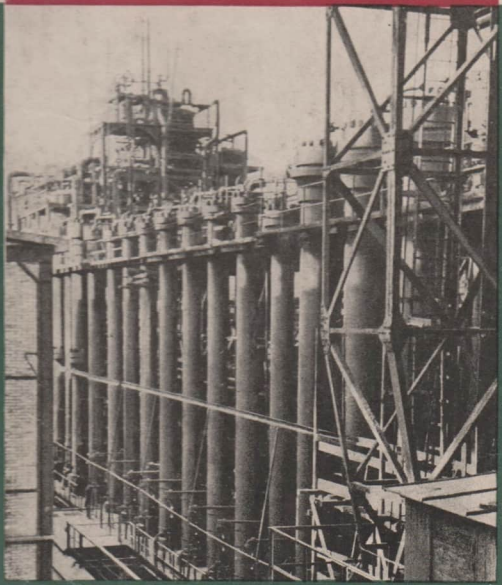
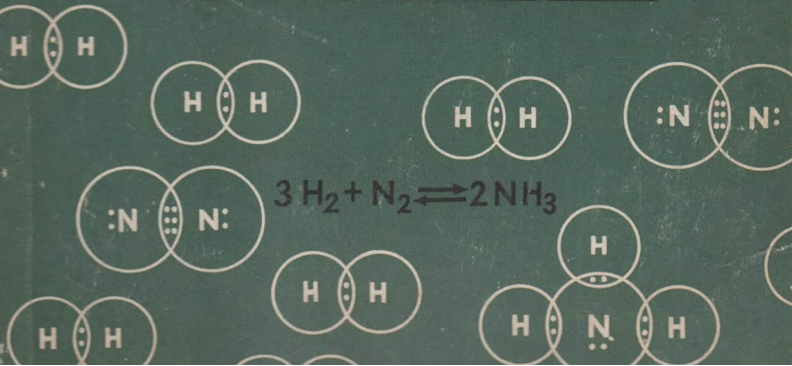
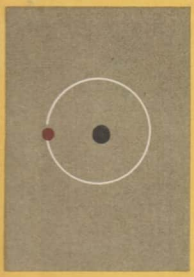
ERWEITERTE
OBERSCHULE

Chemie

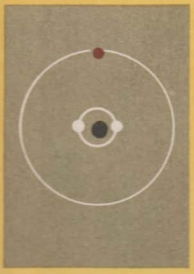
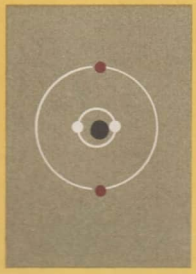
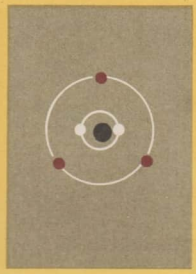
TEIL 1



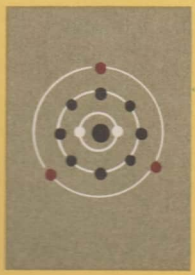
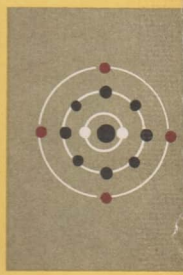




ATOMA

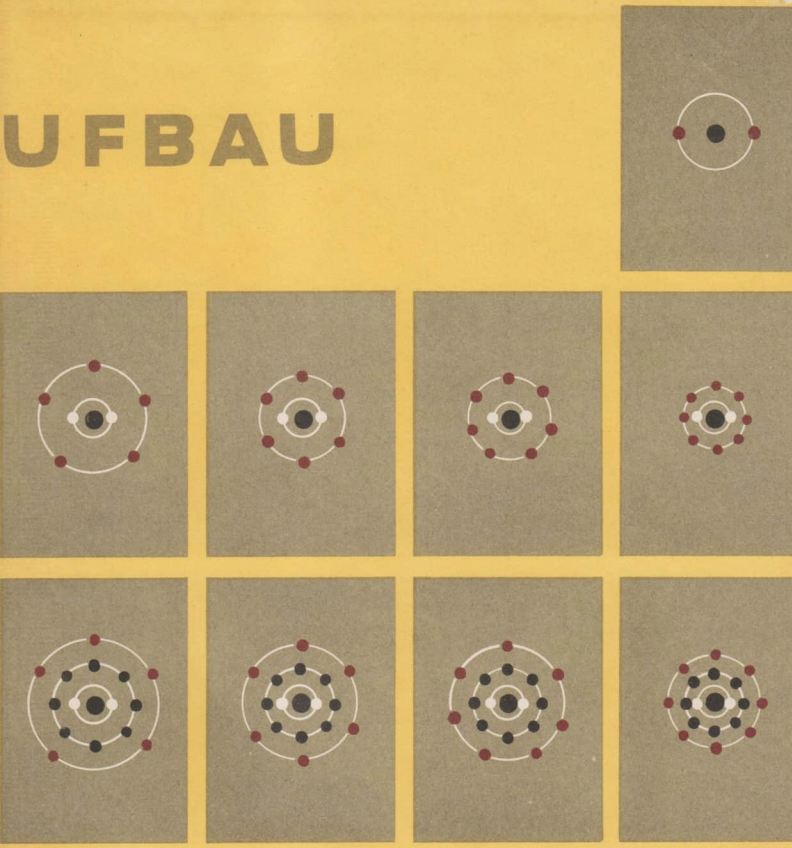






EINIGER WICHT

UFBAU



GER ELEMENTE

Chemie

Lehrbuch für die erweiterte Oberschule

TEIL 1 · ANORGANISCHE CHEMIE

9. UND 10. KLASSE

VOLK UND WISSEN

VOLKSEIGENER VERLAG BERLIN

1965

Das Manuskript für dieses Lehrbuch verfaßten Prof. Dr. Werner Renneberg (1. bis 4. Kapitel), Prof. Dr. Horst Möhle (5. und 6. Kapitel), Dipl.-Chem. Gerhard Meyendorf (7. Kapitel), Adolf Neuhäuser (8. Kapitel), Prof. Dr. Charlotte Heyer (9. Kapitel) und Armin Klein (Abschnitt „Quantitative analytische Arbeiten" im 9. Kapitel)

Bearbeitet von Wolfgang Eisenhuth

Vom Ministerium für Volksbildung der Deutschen Demokratischen Republik als Lehrbuch für die zwölfklassige allgemeinbildende polytechnische Oberschule (erweiterte Oberschule) bestätigt

Ausgabe 1962

Zeichnungen: Heinrich Linkwitz
Grafische Darstellung: Kollektiv Zimmermann-Engemann
Einband: Werner Fahr
Typografische Gestaltung: Günter Wolf · Günter Runschke

Vierte, durchgesehene Auflage
Redaktionsschluß: 10. Dezember 1964
ES 11 H · Best.-Nr. 03 09 55 — 4 · 3,75 MDN · Lizenz Nr. 203 · 1000/64 (DN)
Satz: Druckhaus „Maxim Gorki", Altenburg (D IV/1/8)
Druck: VEB Fachbuchdruck Naumburg (Saale) IV/26/14

1. KAPITEL

Periodensystem der Elemente

Elementengruppen 8
Zur historischen Entwicklung des Periodensystems der Elemente . . 12
Aufbau des Periodensystems der Elemente 16
Einige Gesetzmäßigkeiten im Periodensystem der Elemente 18
Bedeutung des Periodensystems der Elemente 23
Wiederholungsfragen und Aufgaben 25

2. KAPITEL

Bau der Atome

Das RUTHERFORD-BOHRSCHE Atommodell 28
Atomkern 32
Atombau und Periodensystem der Elemente 34
Wiederholungsfragen und Aufgaben 38

3. KAPITEL

Chemische Bindung — Redoxvorgang

Ionenbildung 40
Ionenbeziehung 41
Atombindung 44
Übergänge zwischen Atombindung und Ionenbeziehung 46
Metallische Bindung 46
Zur Bedeutung der chemischen Bindung 47
Redoxvorgang 47
Wiederholungsfragen und Aufgaben 50

4. KAPITEL

Einige Metalle der Hauptgruppen I bis IV

Alkalimetalle 52
Erdalkalimetalle 59
Borgruppe 62
Metalle der Kohlenstoffgruppe 67
Vergleiche zwischen den Hauptgruppen I bis IV 69
Wiederholungsfragen und Aufgaben 70

5. KAPITEL

Elemente der Stickstoffgruppe

Stickstoffgruppe 72
Stickstoff 72
Ammoniak 74
Ammoniumverbindungen 87
Stickstoffoxide und Salpetersäure 89
Nitrate 95
Phosphor 97
Phosphorpentoxid und Phosphorsäure 100
Salze der Phosphorsäure 101
Stickstoff- und Phosphorindustrie der Deutschen Demokratischen Republik 103
Wiederholungsfragen und Aufgaben 106

6. KAPITEL

Düngemittel

Chemische Bodenuntersuchung 108
Anorganische Düngemittel 111
Wiederholungsfragen und Aufgaben 120

7. KAPITEL

Reaktionen in wäßrigen Lösungen — Massenwirkungsgesetz

Konzentrationsmaße 122
Rolle des Wassers bei der elektrolytischen Dissoziation 127
Massenwirkungsgesetz 130
Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf Ionenreaktionen 135
Neutralisation und Hydrolyse 144
Maßanalyse 149
Wiederholungsfragen und Aufgaben 152

8. KAPITEL

Chalkogene

Gruppe der Chalkogene 154
Schwefel 155
Schwefelwasserstoff 158
Sulfide 161
Eigenschaften der Schwefelsäure 163
Grundlagen der Herstellung von Schwefelsäure 164
Technische Herstellung der Schwefelsäure nach dem Kontaktverfahren 168

Volkswirtschaftliche Bedeutung der Schwefelsäure in der Deutschen Demokratischen Republik 174
Sulfate 176
Katalyse 179
Oxydationsstufen des Schwefels 181
Selen und Tellur 182
Wiederholungsfragen und Aufgaben 183

9. KAPITEL
Anorganisches Praktikum — Schülerversuche

Präparative Arbeiten 185
1. Darstellung von Säuren 185
2. Darstellung von Laugen 188
3. Darstellung von Salzen 189

Qualitative analytische Arbeiten 190
1. Nachweisreaktionen 190
2. Untersuchung unbekannter Substanzen 194

Quantitative analytische Arbeiten 196
1. Allgemeine Arbeitshinweise für die Durchführung von Neutralisationsanalysen 196
2. Beispiele für Neutralisationsanalysen 198

Schülerversuche 202
1. Alkalimetalle, Erdalkalimetalle, Aluminium 202
2. Stickstoffgruppe 205
3. Maßanalyse — Massenwirkungsgesetz 211
4. Chalkogene 212

Tabelle 38 Chemische Elemente 219

Sach- und Namenregister 221

Zeichenerklärung


Unterrichtsversuche


Unterrichtsversuche, die mit besonderer Vorsicht durchgeführt werden müssen


Merksätze


Fragen und Aufgaben

S1 usw. Schülerversuche

Darstellung von Stoffen bei chemisch-technischen Verfahren:



Ausgangsstoffe



Hilfsstoffe



Zwischenprodukte



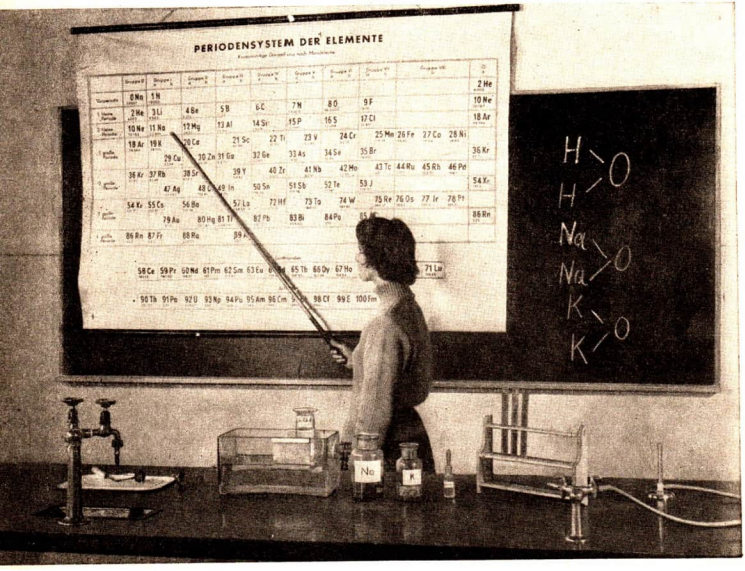
Nebenprodukte und Rücklauf



Hauptprodukte

Periodensystem der Elemente

Im Chemieunterricht haben wir uns bisher mit einer größeren Anzahl chemischer Elemente und deren Verbindungen beschäftigt. Wir stellten bei Untersuchungen fest, daß sich einige Elemente in ihrem chemischen Verhalten ähneln und auf dieser Grundlage zusammengefaßt werden können. Es ergibt sich nun die Frage, ob man nach dem Gesichtspunkt der Ähnlichkeit alle chemischen Elemente ordnen kann. Mit diesem Problem beschäftigten sich bereits im 19. Jahrhundert mehrere Chemiker. Besonders erfolgreich arbeiteten auf diesem Gebiete der große russische Gelehrte DMITRI IWANOWITSCH MENDELEJEW und der deutsche Chemiker LOTHAR MEYER. MENDELEJEW entdeckte dabei ein Gesetz, das die Grundlage für die Ordnung der Elemente im Periodensystem der Elemente darstellt. Dieses Gesetz und seine Bedeutung werden wir im Laufe dieses Kapitels kennenlernen.



Elementengruppen

1. Halogene. Die Elemente Fluor, Chlor, Brom und Jod sind sich in ihren Eigenschaften und ihrem chemischen Verhalten ähnlich. Sie gehören zur Elementengruppe der **Halogene.**
Alle Halogene reagieren mit Wasserstoff. Die Halogenwasserstoffe sind gasförmig, farblos, hygroskopisch und in Wasser löslich. In Wasser dissoziieren sie, und es entstehen Säuren, wie zum Beispiel die Salzsäure.

● *Stellen Sie die chemischen Gleichungen für die Bildung und Dissoziation von Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff auf!*

Auch die Umsetzung der Halogene mit Metallen zu Metallhalogeniden und die Eigenschaften dieser Verbindungen deuten auf ihre gemeinsame Zugehörigkeit zu einer Gruppe hin.

● *Untersuchen Sie nach Versuch S2 die Reaktionsfähigkeit von Chlor, Brom und Jod gegenüber Metall!*
Geben Sie chemische Gleichungen für die Bildung von Natriumsalzen der Halogene an!
Nennen Sie einige weitere Beispiele für den Gruppencharakter der Halogene!

▶ **Die Elemente Fluor, Chlor, Brom und Jod haben ähnliche Eigenschaften. Sie sind in der Gruppe der Halogene zusammengefaßt.**

2. Alkalimetalle. Die uns bekannten sehr unedlen Metalle Natrium und Kalium gehören zu einer weiteren Elementengruppe, zu den **Alkalimetallen.**

1
Je ein Stück Natrium und Kalium werden mit einem Blatt Filterpapier abgetrocknet und mit einem Messer durchgeschnitten.
Beobachten Sie die Schnittflächen!

Natrium und Kalium sind weich und haben metallischen, silberweißen Glanz. Er verblaßt bald, da sich diese Metalle an der Luft schnell mit Sauerstoff verbinden. Vorräte werden deshalb unter Paraffinöl oder Petroleum aufbewahrt.

2
Ein sehr kleines, sorgfältig entrindetes Stück Natrium werfen wir mit Hilfe einer Pinzette in eine pneumatische Wanne, die zur Hälfte mit Wasser gefüllt ist. Die Öffnung der Wanne bedecken wir mit einem Drahtnetz. Der Versuch wird dann mit einer sehr kleinen Menge Kalium in einer anderen pneumatischen Wanne wiederholt.
Was beobachten Sie?
Die entstandenen Lösungen werden mit rotem Lackmuspapier oder mit Phenolphthaleinlösung geprüft.

● *Welcher Farbumschlag tritt ein? Was schließen Sie daraus?*

▶ **Vorsicht! Natrium und Kalium können bei Reaktionen mit Wasser explosionsartig verspritzen! Schutzbrille und Schutzscheibe benutzen!**

Natrium und Kalium haben große Reaktionsfähigkeit gegenüber Sauerstoff und reduzieren Wasser zu Wasserstoff. Wir können den Wasserstoff, der bei der Reaktion von Natrium mit Wasser frei wird, mit Hilfe eines langen, brennenden Holzspanes entzünden. Wir beobachten dann gelbe Flammenfärbung. Beim Kalium verläuft die Reaktion mit Wasser so heftig, daß sich der entweichende Wasserstoff von selbst entzündet. Wir beobachten dabei eine violett gefärbte Flamme.
Die Reaktionen von Natrium und Kalium mit Wasser verlaufen unter Wärmeabgabe. Die Wärme bewirkt, daß die Metalle auf der Wasseroberfläche zu Kugeln zusammenschmelzen.
Die entstandenen Lösungen sind Basen:

$$2\,Na + 2\,H_2O \rightarrow 2\,NaOH + H_2\uparrow,$$

$$2\,K + 2\,H_2O \rightarrow 2\,KOH + H_2\uparrow.$$

- *Nennen Sie den Oxydations- und den Reduktionsvorgang bei den Umsetzungen von Natrium und Kalium mit Wasser!*
  Welche ähnlichen Eigenschaften werden bei den Elementen Natrium und Kalium angetroffen?

Die Verbindungen des Natriums und Kaliums sind sich ebenfalls ähnlich. Natriumhydroxid (Ätznatron) und Kaliumhydroxid (Ätzkali) sind feste, weiße, hygroskopische Stoffe. Sie lösen sich gut in Wasser und bilden die ätzende Natron- beziehungsweise Kalilauge.

- *Stellen Sie die Formeln entsprechender Natrium- und Kaliumsalze einander gegenüber!*

Die Elemente Natrium und Kalium haben ähnliche Eigenschaften. Kalium ist reaktionsfähiger als Natrium.

Das Element **Lithium Li** ist ein weiteres Alkalimetall. Seine Reaktionsfähigkeit gegenüber Sauerstoff ist geringer als die von Natrium und Kalium. An frischen Schnittflächen des Metalls bleibt der silberweiße Glanz länger als bei diesen zwei Elementen erhalten. Lithium reduziert ebenfalls Wasser, ist dabei aber nicht so reaktionsfähig wie Natrium. Die entwickelte Wärme reicht auch nicht zum Schmelzen des Metalls aus. Lithium ist in seinen Verbindungen stöchiometrisch einwertig. Auch die sehr seltenen Alkalimetalle **Rubidium Rb** und **Zäsium Cs** sind stöchiometrisch einwertig. Im Vergleich zu den anderen Alkalimetallen ist ihre Reaktionsfähigkeit gegenüber Sauerstoff noch ausgeprägter: Sie entzünden sich schon bei normaler Temperatur an der Luft und reduzieren Wasser explosionsartig. Dabei bilden sich ebenfalls Basen.

- *Geben Sie für die Reaktion von Rubidium und Zäsium mit Wasser die chemischen Gleichungen an!*
  Vergleichen Sie die Reaktionsfähigkeit gegenüber Sauerstoff von Rubidium und Zäsium mit der von Natrium und Kalium!
  Nennen Sie Gruppeneigenschaften der Alkalimetalle!

Die Eigenschaften der Alkalimetalle sind abgestuft. Lithium hat zum Beispiel die kleinste Reaktionsfähigkeit gegenüber Sauerstoff, Zäsium die größte. Dazwischen

lassen sich die übrigen Elemente in der Reihenfolge Natrium, Kalium und Rubidium einordnen. Wir erkennen aus Tabelle 1, daß sich bestimmte chemische und physikalische Eigenschaften der Alkalimetalle mit steigendem Atomgewicht stufenweise ändern.

Tabelle 1 Alkalimetalle

Element	Symbol	Atomgewicht	Dichte in g · cm^{-3}	Schmelztemperatur in °C	Siedetemperatur in °C	Reaktionsfähigkeit gegenüber Sauerstoff	stöchiometrische Wertigkeit
Lithium	Li	6,9	0,53	180	1372	zunehmend ↓	I
Natrium	Na	23	0,97	97,7	883		I
Kalium	K	39,1	0,86	63,4	776		I
Rubidium	Rb	85,5	1,53	39	696		I
Zäsium	Cs	132,9	1,90	28,5	708		I

Die Elemente Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium und Zäsium bilden die Gruppe der Alkalimetalle. Sie haben gemeinsame Eigenschaften, die sich mit zunehmendem Atomgewicht abstufen.

3. Edelgase. Gegen Ende des 19. Jahrhunderts stellte man fest, daß die Dichte des aus der Luft gewonnenen Gases, das als Stickstoff angesehen wurde, 0,006 g · cm^{-3} größer ist als die von Stickstoff, der aus Verbindungen dargestellt wird. Die im Anschluß an diese genauen Messungen erfolgten Untersuchungen führten zur Entdeckung des Elementes **Argon Ar**[1].

In 1000 l Luft sind rund 9,3 l Argon enthalten. Argon ist farblos und gasförmig und erweist sich als sehr reaktionsträge. Unter gewöhnlichen Bedingungen verbindet es sich nicht mit anderen Stoffen. Im Unterschied zu den bisher besprochenen zweiatomigen gasförmigen Elementen Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Chlor tritt Argon einatomig auf.

Diese Eigenschaften besitzen auch die anderen, in den Jahren 1895 bis 1898 entdeckten Edelgase **Helium He**, **Neon Ne**, **Krypton Kr** und **Xenon Xe**[2], die in der Luft

Tabelle 2 Edelgase

Element	Symbol	Atomgewicht	Schmelztemperatur in °C	Siedetemperatur in °C
Helium	He	4,0	−272	−269
Neon	Ne	20,2	−249	−246
Argon	Ar	39,9	−189	−186
Krypton	Kr	83,8	−157	−153
Xenon	Xe	131,3	−112	−108

[1] argos (griechisch) = träge

[2] helios (griechisch) = Sonne; neos (griechisch) = neu; kryptos (griechisch) = verborgen; xenos (griechisch) = fremd

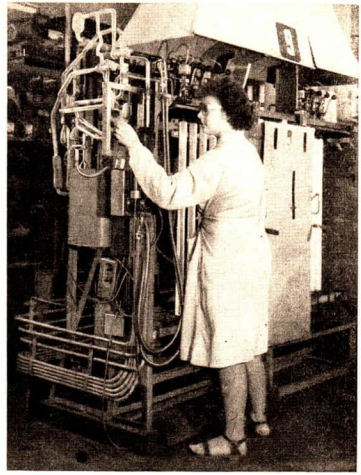


Abb. 1 Füllen von Leuchtstofflampen mit Argon im VEB Berliner Glühlampen-Werk

in noch wesentlich geringeren Mengen als Argon vorkommen. Sie werden zusammen mit dem Argon in der Elementengruppe der **Edelgase** zusammengefaßt.

● *Nennen Sie die Gruppeneigenschaften der Edelgase!*

Wir können auch bei den Edelgasen mit steigendem Atomgewicht Abstufungen einiger physikalischer Eigenschaften feststellen (Tab. 2).
Argon mit hohem Reinheitsgrad wird in der Deutschen Demokratischen Republik im VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht" gewonnen und kommt in Stahlflaschen in den Handel. Es dient als Füllgas für Glüh- und Leuchtstofflampen (Abb. 1). Argon findet ferner als Schutzgas beim Elektroschweißen von Metallen Verwendung. Es verhindert den Zutritt von Sauerstoff zu den heißen Metallteilen. Die Schweißnaht wird dadurch vor Oxydation geschützt.
Verflüssigtes Helium wird benutzt, um andere Stoffe auf tiefe Temperaturen abzukühlen. Helium dient ferner als nichtbrennbares Füllgas für Ballone. Die Elemente Neon, Krypton und Xenon werden als Füllgas für Glühlampen und Leuchtröhren verwendet.

▶ **Die Elemente Helium, Neon, Argon, Krypton und Xenon werden zur Elementengruppe der Edelgase zusammengefaßt.**

4. Erdalkalimetalle, Kohlenstoff—Silizium. Die Elemente **Beryllium Be**, Magnesium Mg, Kalzium Ca, **Strontium Sr**, **Barium Ba** und **Radium Ra** bilden die Gruppe der **Erdalkalimetalle.** Ihre Oxide heißen Erdalkalien. Beryllium ist ein leichtes, grauweißes, sprödes Metall. Die übrigen Elemente der Gruppe stellen silberweiße Metalle dar. Magnesium und Kalzium sind uns bereits bekannt. Magnesium überzieht sich an der Luft mit einer dünnen Oxidschicht, die ihm ein mattes Aussehen gibt. Die dichte Oxidschicht schützt das Metall an der Luft vor weiterer Oxydation. Ähnlich verhält sich Beryllium. Kalzium bedeckt sich mit einer lockeren, gelblichen Schicht; die Oxydation geht hier weiter. Deshalb kommt Kalzium in luftdicht verschlossenen Blechdosen in den Handel. Ähnlich wie Kalzium verhalten sich Strontium und Barium.

3

Wir verbrennen Magnesiumspäne und frische Kalziumspäne auf einem Asbestdrahtnetz.

● *Geben Sie die entsprechenden chemischen Gleichungen an!*

4

Wir bringen Magnesiumspäne a) in kaltes, destilliertes Wasser, b) in siedendes Wasser. *Was beobachten Sie?*

5

Wir bringen Kalziumspäne in Wasser. Das entstehende Gas fangen wir auf und zeigen, daß es Wasserstoff ist.

● *Stellen Sie die Reaktionsgleichungen auf!*
Führen Sie die Umsetzung von Magnesium mit Wasser nach Versuch S 1 durch!

Wasser wirkt auf Beryllium nur oberflächlich ein, da sich das Metall mit einer schützenden Oxidschicht bedeckt. Magnesium reagiert mit kaltem Wasser nur langsam; beim Erhitzen wird die Reaktion beschleunigt. Kalzium reagiert mit kaltem Wasser unter Bildung von Kalziumhydroxid $Ca(OH)_2$ und Wasserstoff. Strontium und Barium zersetzen ebenfalls kaltes Wasser. Die Reaktion nimmt in der Reihe Kalzium, Strontium, Barium an Heftigkeit zu. Strontium und Barium sind in ihren Eigenschaften dem Kalzium sehr ähnlich. Alle Erdalkalimetalle sind stöchiometrisch zweiwertig.

● *Nennen Sie Gruppeneigenschaften der Erdalkalimetalle!*

▶ **Die Elementengruppe der Erdalkalimetalle enthält die Elemente Beryllium, Magnesium, Kalzium, Strontium, Barium und Radium.**

Zwischen Kohlenstoff und Silizium haben wir ebenfalls gesetzmäßige Zusammenhänge erkannt. Auch diese Elemente gehören zu einer Gruppe.

● *Stellen Sie Übereinstimmungen und Unterschiede bei den Elementen Kohlenstoff und Silizium zusammen (stöchiometrische Wertigkeit, Oxide, Säuren, Salze)!*

▶ **Eine Elementengruppe umfaßt Elemente mit ähnlichen Eigenschaften. Die gemeinsamen Eigenschaften werden als Gruppeneigenschaften bezeichnet. Innerhalb einer Elementengruppe stufen sich die meisten Eigenschaften mit zunehmendem Atomgewicht ab.**

Zur historischen Entwicklung des Periodensystems der Elemente

1. Triadenlehre. Bis zu Beginn des 19. Jahrhunderts war bereits eine große Zahl chemischer Verbindungen bekannt, die schon früh in die Gruppen Säuren, Basen und Salze eingeteilt wurden. Mit der Entwicklung der Chemie wuchs auch die Anzahl der bekannten Elemente. Ihre Eigenschaften wurden immer genauer erforscht. Dadurch entstand die Möglichkeit, nach Beziehungen zwischen den bekannten Elementen sowie zwischen ihren Verbindungen zu suchen und sie auf dieser Grundlage zu ordnen.

Einer der ersten derartigen Versuche wurde von JOHANN WOLFGANG DÖBEREINER (Abb. 2) unternommen, der von 1810 bis 1849 an der Universität Jena als Professor für Chemie tätig war. DÖBEREINER faßte jeweils drei chemisch ähnliche Elemente zu einer Gruppe zusammen, die er **Triade** nannte. Solche Triaden sind zum Beispiel:

Chlor	Lithium
Brom	Natrium
Jod	Kalium.



Abb. 2 J. W. DÖBEREINER

In einer Triade ergibt sich das Atomgewicht des mittleren Elementes etwa als das arithmetische Mittel aus den Atomgewichten der beiden Nachbarelemente. DÖBEREINER berechnete zum Beispiel das damals noch unbekannte Atomgewicht von Brom. Die beiden Nachbarelemente sind Chlor und Jod. Für sie waren die gerundeten Atomgewichte 35 beziehungsweise 127 bekannt. Das Atomgewicht von Brom konnte damit wie folgt berechnet werden:

$$\frac{35 + 127}{2} = 81.$$

● *Vergleichen Sie diesen Wert mit dem heute bekannten Atomgewicht des Broms! Bestimmen Sie in ähnlicher Weise das Atomgewicht von Natrium und vergleichen Sie! Benutzen Sie dabei Tabelle 38 (Seite 219)!*

Die Triadenlehre war ein beachtenswerter Anfang beim Ordnen der Elemente, denn sie erfaßte bereits einige natürliche Beziehungen, die zwischen Grundstoffen bestehen. Es gelang aber nicht, alle bekannten Elemente in Triaden zusammenzufassen, und so wurde nach weiteren Ordnungsprinzipien gesucht. Damit beschäftigen sich Chemiker aus mehreren Ländern.

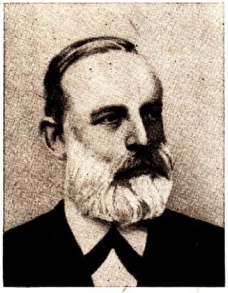


Abb. 3 LOTHAR MEYER

2. Arbeiten LOTHAR MEYERs. Die Arbeiten des deutschen Chemikers LOTHAR MEYER (Abb. 3) führten beim Systematisieren der Elemente zu einem beachtlichen Erfolg.

L. MEYER wurde am 19. August 1830 in Varel/Oldenburg als Sohn eines Arztes geboren. Nach erfolgreichem Abschluß des Studiums der Medizin wandte er sich der Chemie zu und war bis zu seinem Tode am 11. April 1895 an verschiedenen akademischen Lehranstalten tätig. Seit 1868 wirkte L. MEYER als ordentlicher Professor für Chemie.

In seinem Buch „Die modernen Theorien der Chemie und ihre Bedeutung für die chemische Statik" hat L. MEYER versucht, die chemischen Elemente in einer Tabelle zu systematisieren. Gesichtspunkte



Abb. 4 D. I. MENDELEJEW

für seine Anordnung der Elemente waren die erweiterte Triadenlehre und die Berechnung von Differenzen zwischen Atomgewichten. Im Jahre 1869 erschien von ihm in der Zeitschrift „Liebigs Annalen" die Abhandlung „Die Natur der chemischen Elemente als Funktion ihrer Atomgewichte". Darin wurde ein deutlicher Fortschritt in der Einordnung der Elemente erzielt. L. MEYER erhielt gemeinsam mit D. I. MENDELEJEW im Jahre 1882 die Davy-Medaille der Royal Society in London.

3. Gesetz der Periodizität. Im Jahre 1869 entdeckte der russische Chemiker DMITRI IWANOWITSCH MENDELEJEW (Abb. 4) das **Gesetz der Periodizität**, das die allgemeine, gesetzmäßige Grundlage für die Systematisierung der Elemente darstellt.

DMITRI IWANOWITSCH MENDELEJEW wurde im Jahre 1834 in Tobolsk als Sohn eines Gymnasialdirektors geboren. Nach Beendigung seiner Ausbildung war er zuerst als Lehrer tätig, später nahm er in Petersburg seine Lehrtätigkeit an der Universität auf. Hier führte ihn die Abfassung seines Lehrbuches „Die Grundlagen der Chemie" an die Frage heran, in welcher Reihenfolge er die Elemente behandeln sollte. Nach langen, eingehenden Untersuchungen entdeckte er das Gesetz der Periodizität und konnte das Periodensystem der Elemente aufstellen.

MENDELEJEW war ein großer Wissenschaftler mit vielseitigen Interessen. Er arbeitete nicht nur auf dem Gebiet der Chemie, sondern beschäftigte sich bis zu seinem Tode im Jahre 1907 auch mit anderen Fragen.

Die wissenschaftlichen Leistungen MENDELEJEWS wurden in der ganzen Welt anerkannt. Der bedeutende russische Forscher und Hochschullehrer war Ehrenmitglied in zahlreichen ausländischen wissenschaftlichen Gesellschaften. Ihm zu Ehren wurde das Element mit der Ordnungszahl 101, das man 1955 in Berkeley darstellte, Mendelevium Md genannt.

MENDELEJEW ordnete die Elemente nach steigendem Atomgewicht und berücksichtigte dabei die wesentlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften.
Wir stellen nach diesen Gesichtspunkten einige Elemente zusammen und leiten das Gesetz der Periodizität ab. Unsere Anordnung beginnen wir mit dem Alkalimetall Lithium.

Schreiben Sie dieses und die folgenden Elemente in der angegebenen Reihenfolge auf und vermerken Sie bei jedem das zugehörige Atomgewicht! Verwenden Sie hierbei Tabelle 38 (Seite 219)!

Nach Lithium folgt, als Element mit dem nächsthöheren Atomgewicht, Beryllium. Danach ist **Bor B** zu berücksichtigen. Reines kristallisiertes Bor ist von schwärzlichgrauer Farbe. In vielen Eigenschaften ähnelt das Bor dem Aluminium, wie dieses ist es stöchiometrisch dreiwertig. Es folgen dann die uns bekannten Elemente Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Fluor und Neon.
Das Element mit dem nächstgrößeren Atomgewicht ist das Alkalimetall Natrium. Neben dem steigenden Atomgewicht berücksichtigen wir nun die Ähnlichkeit und

schreiben Elemente mit gemeinsamen Eigenschaften untereinander. Wir brechen deshalb unsere Reihe mit Neon ab und setzen Natrium unter Lithium. Nun wird Magnesium unter Beryllium und Aluminium unter Bor angeordnet. Vom Silizium sind uns die Zusammenhänge mit dem darüberstehenden Kohlenstoff bekannt. Die Verbindungen des Phosphors sind in vielen Eigenschaften denen des Stickstoffs ähnlich. Das gleiche gilt für Schwefel in bezug auf Sauerstoff. Wir werden das später nachweisen. Nun folgt als ein weiteres Halogen das Element Chlor. Das Element mit dem nächsthöheren Atomgewicht 39,1, Kalium, ähnelt jedoch dem Edelgas Neon in keiner Weise. Dagegen ist das übernächste Element, Argon (Atomgewicht 39,9), ein Edelgas. Daher ist es nötig, Kalium und Argon nicht nach steigendem Atomgewicht einzuordnen, sondern auszutauschen, so daß Argon unter Neon steht.

Wir brechen die Reihe abermals ab und stellen Kalium unter Natrium. Nun kommt Kalzium unter das in seinen Eigenschaften ihm ähnelnde Magnesium. Die übrigen Elemente mit größerem Atomgewicht berücksichtigen wir zunächst nicht.

Wir ordnen noch Wasserstoff und Helium ein. Helium, ein Edelgas, stellen wir über das Neon. Wasserstoff bildet, wie die Alkalimetalle, einfach positiv geladene Ionen. Er kann daher über das Lithium gesetzt werden.

Aus Tabelle 3 folgt, daß in der Anordnung der Elemente nach steigendem Atomgewicht jeweils nach einer bestimmten Anzahl von Elementen solche auftreten, die in vielen Eigenschaften mit entsprechenden Elementen niedrigeren Atomgewichts übereinstimmen. So kommt es, daß in den senkrechten Spalten die ersten Vertreter bekannter Elementengruppen stehen.

Tabelle 3

Anordnung einiger Elemente nach steigendem Atomgewicht

H 1,0							He 4,0
Li 6,9	Be 9,0	B 10,8	C 12,0	N 14,0	O 16,0	F 19,0	Ne 20,2
Na 23,0	Mg 24,3	Al 27,0	Si 28,1	P 31,0	S 32,1	Cl 35,5	Ar 39,9
K 39,1	Ca 40,1						

Auf den Kohlenstoff folgen zum Beispiel sieben Elemente mit den Atomgewichten 14,0 bis 27,0, die sich von ihm in ihren Eigenschaften wesentlich unterscheiden. Dann aber tritt ein Element auf, das Silizium, das dem Kohlenstoff ähnelt.

Ferner erkennen wir auch bei den Alkalimetallen, daß nach dem Lithium sieben Elemente berücksichtigt werden müssen, bis das Natrium folgt. Zwischen dem Natrium und dem Kalium befinden sich ebenfalls sieben Elemente mit einem niedrigeren Atomgewicht (wenn wir von Argon absehen) als Kalium.

In der Zusammenstellung der Elemente nach steigendem Atomgewicht finden wir also eine bestimmte Regelmäßigkeit, die auch Periodizität genannt wird. Wie wir erkennen, ist sie vom Atomgewicht abhängig. Daher können wir im allgemeinen sagen, daß sich die Eigenschaften der Elemente in periodischer Abhängigkeit vom Atomgewicht befinden. Diese Gesetzmäßigkeit wird als Gesetz der Periodizität bezeichnet.

Mendelejew veröffentlichte seine Entdeckung im Jahre 1869 in einer Arbeit mit dem Titel „Die Beziehungen zwischen den Eigenschaften der Elemente und ihren Atomgewichten".

Die Eigenschaften der chemischen Elemente sind vom Atomgewicht periodisch abhängig (Gesetz der Periodizität).

Auf Grund des Gesetzes der Periodizität stellte MENDELEJEW die zu seiner Zeit bekannten Elemente in einer Tabelle zusammen, die mit der unabhängig von seinen Arbeiten entwickelten Tafel L. MEYERS im wesentlichen übereinstimmte. Der Unterschied in den Arbeiten beider Chemiker besteht in der Grundlage für die Anordnung der Elemente. Da sie bei MENDELEJEWS Arbeiten ein allgemeines Gesetz ist, konnte er mit Hilfe seiner Tafel Eigenschaften mehrerer Elemente, die zu seiner Zeit noch nicht entdeckt waren, voraussagen. Wir werden uns später damit noch eingehender beschäftigen.

Im Periodensystem sind die chemischen Elemente auf der Grundlage des Gesetzes der Periodizität geordnet.

Aufbau des Periodensystems der Elemente

Am Ende des Lehrbuches finden wir eine Darstellung des **Periodensystems der Elemente**. Sie enthält lückenlos alle bisher entdeckten Elemente.
Im Periodensystem sind die Elemente in sieben **Perioden** und in acht **Gruppen** geordnet. Jedes Element ist mit einer Nummer versehen, die als **Ordnungszahl** bezeichnet wird. Ordnungszahlen und Atomgewichte stehen in einem bestimmten Zusammenhang. Mit zunehmender Ordnungszahl steigt im allgemeinen das Atomgewicht. In einigen Fällen hat jedoch das folgende Element ein niedrigeres Atomgewicht als das vorangehende.

● *Vergleichen Sie Atomgewichte und Ordnungszahlen von Argon und Kalium!*

Die Elemente mit den Ordnungszahlen 1 bis 18, die in den ersten drei Perioden erfaßt sind, kennen wir bereits aus der Zusammenstellung in Tabelle 3. In den folgenden Perioden sind viele uns unbekannte Elemente enthalten; mit einigen davon werden wir uns noch genauer beschäftigen.
Von der 4. Periode an ergibt sich aus dem Prinzip, chemisch ähnliche Elemente untereinander zu schreiben, die Teilung jeder Gruppe in eine **Hauptgruppe** und in eine **Nebengruppe**. Die Hauptgruppen enthalten die in den ersten drei Perioden begonnenen Elementengruppen. Tabelle 4 gibt einen Überblick über die Bezeichnungen der Hauptgruppen.

Tabelle 4 Hauptgruppennummer und Elementengruppen

Hauptgruppennummer	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Elementengruppe	Alkalimetalle	Erdalkalimetalle	Borgruppe	Kohlenstoffgruppe	Stickstoffgruppe	Chalkogene	Halogene	Edelgase

Tabelle 5 Elemente der Hauptgruppen[1]

Hauptgruppe	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Periode 1	1 H 1,0							2 He 4,0
2	3 Li 6,9	4 Be 9,0	5 B 10,8	6 C 12,0	7 N 14,0	8 O 16,0	9 F 19,0	10 Ne 20,2
3	11 Na 23	12 Mg 24,3	13 Al 27	14 Si 28,1	15 P 31	16 S 32,1	17 Cl 35,5	18 Ar 39,9
4	19 K 39,1	20 Ca 40,1	31 Ga 69,7	32 Ge 72,6	33 As 74,9	34 Se 79	35 Br 79,9	36 Kr 83,8
5	37 Rb 85,5	38 Sr 87,6	49 In 114,8	50 Sn 118,7	51 Sb 121,8	52 Te 127,6	53 J 126,9	54 Xe 131,3
6	55 Cs 132,9	56 Ba 137,4	81 Tl 204,4	82 Pb 207,2	83 Bi 209,0	84 Po 210	85 At 210	86 Rn 222
7	87 Fr 232	88 Ra 226						

In Tabelle 5 sind die Elemente der Hauptgruppen zusammengestellt. Beim Vergleich der Ordnungszahlen der Elemente in der II. und III. Hauptgruppe erkennen wir mit Beginn der 4. Periode einen Sprung. Auf das Element Kalzium (Ordnungszahl 20) folgt Gallium Ga (Ordnungszahl 31). Zwischen beide Elemente müssen in Tabelle 5 solche mit den Ordnungszahlen 21 bis 30 eingeschoben werden. Diese Elemente, die auch allgemein **Übergangselemente** genannt werden, gehören den Nebengruppen an.

● *Welche Ordnungszahlen haben die Übergangselemente in der 4. und 5. Periode?*

Neben gemeinsamen Eigenschaften gibt es in ein und derselben Gruppe zwischen den Elementen der Haupt- und Nebengruppe Unterschiede. Als Beispiel betrachten wir die I. Gruppe. Hier besteht die Hauptgruppe aus den Alkalimetallen. Kupfer, Silber und Gold bilden eine Nebengruppe, die **Kupfergruppe**. Die Elemente der Kupfer-

[1] schwarz: Metall; braun: Halbmetall; rot: Nichtmetall

gruppe können zum Beispiel Wasser nicht zu Wasserstoff reduzieren, sie unterscheiden sich auch in vielen anderen Eigenschaften wesentlich von den Alkalimetallen.

● *Vergleichen Sie das Verhalten der Alkalimetalle und der Elemente der Kupfergruppe gegenüber Sauerstoff!*

In der Nebengruppe der VIII. Gruppe stehen die chemisch verwandten Elemente nicht untereinander, sondern nebeneinander. Als Beispiel dienen uns in der 4. Periode die Elemente Eisen Fe, Kobalt Co und Nickel Ni.
In der 6. Periode werden in der ersten Reihe nach dem dritten Element vierzehn Elemente eingeschoben. Sie bilden die **Lanthanidengruppe**. Auf das Radium in der 7. Periode folgt das Aktinium Ac, und an dieses schließen sich die Elemente der **Aktinidengruppe** an, die sämtlich radioaktive Strahlung aussenden.

● *Stellen Sie in einer Tabelle die Anzahl der Elemente in jeder Periode zusammen!*

▶ **Im Periodensystem sind die Elemente nach dem Gesetz der Periodizität in Perioden und Gruppen geordnet. Jede Gruppe besteht aus einer Haupt- und einer Nebengruppe. Jedes Element hat eine Ordnungszahl.**

Einige Gesetzmäßigkeiten im Periodensystem der Elemente

1. Verteilung der Metalle und Nichtmetalle. Im Periodensystem der Elemente stehen in den Nebengruppen stets Metalle, anders ist es in den Hauptgruppen. In den beiden ersten Hauptgruppen befinden sich, abgesehen von Wasserstoff, Metalle, die IV. Hauptgruppe beginnt jedoch mit dem Nichtmetall Kohlenstoff. Die Anzahl der Nichtmetalle nimmt in den nun folgenden Hauptgruppen weiter zu. In der VIII. Hauptgruppe sind dann nur Elemente mit nichtmetallischen Eigenschaften erfaßt.

● *Welche Nichtmetalle sind in den Hauptgruppen IV bis VII enthalten?*

Aus Tabelle 5 ist ersichtlich, daß es Übergänge von Metallen zu den Nichtmetallen gibt, die in der Nähe der Linie vom Bor bis Astat verlaufen. Links unterhalb dieser Linie stehen die Metalle, rechts oberhalb die Nichtmetalle. In der Nähe der Trennlinie befinden sich Elemente, die sowohl Metall- als auch Nichtmetalleigenschaften besitzen. Elemente mit solchen Eigenschaften nennt man **Halbmetalle**. In den Hauptgruppen sind mit steigender Ordnungszahl die metallischen Eigenschaften (Metallglanz, elektrische Leitfähigkeit u. a.) der Elemente stärker ausgebildet, die Nichtmetalleigenschaften treten gleichlaufend zurück. In den Perioden sind mit steigender Ordnungszahl die Nichtmetalleigenschaften deutlicher ausgeprägt. Vergleichen wir den Metallcharakter aller Elemente mit steigender Ordnungszahl, so finden wir mit Beginn einer neuen Periode stets einen plötzlichen Übergang von einem Nichtmetall zu einem Metall. Die Eigenschaften der Elemente ändern sich dort also sprunghaft.

▶ **Die metallischen und nichtmetallischen Eigenschaften der Hauptgruppenelemente ändern sich gesetzmäßig. Der Metallcharakter nimmt mit steigender Ordnungszahl in den Perioden ab, in den Hauptgruppen zu. Beim Übergang von einer Periode zur nächstfolgenden ändert sich der Metall- bzw. Nichtmetallcharakter sprunghaft.**

2. Charakter der Oxide. Wenn wir die Edelgase außer Betracht lassen, so besteht ein gewisser Zusammenhang zwischen den basen- beziehungsweise säurebildenden Oxiden und der Verteilung der Metalle und Nichtmetalle im Periodensystem.
Wie wir bereits wissen, reagieren Metalloxide mit Wasser unter Bildung von Basen, dagegen bilden Nichtmetalloxide mit Wasser Säuren. Oxide und die entsprechenden Hydroxide beziehungsweise Säuren zeigen daher ähnliche Reaktion. Man kann vom Charakter einer Base beziehungsweise Säure auf den des entsprechenden Oxides und umgekehrt schließen.
Wir betrachten als Beispiel die Oxide einiger Elemente der 3. Periode. Natriumhydroxid ist eine starke Base. Wir können daher sofort sagen, daß Natriumoxid stark basischen Charakter besitzt. Sowohl Natriumhydroxid als auch Natriumoxid reagieren mit Säuren unter Bildung von Salzen und Wasser, zum Beispiel:

$$Na_2O + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + H_2O,$$
$$2\,NaOH + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2\,H_2O$$

Beide Reaktionen sind sich ähnlich.
Oxide mit saurem Charakter reagieren ebenso wie die entsprechenden Säuren mit Basen unter Salz- und Wasserbildung.

● *Geben Sie entsprechende Reaktionsgleichungen an!*

Wir können daher zur Beurteilung des Charakters eines Oxides beziehungsweise dessen wäßriger Lösung seine Reaktion mit Säuren und Basen heranziehen. Das in der 3. Periode auf das Natrium folgende Element ist Magnesium. Sein Oxid reagiert mit Säuren, besitzt also basischen Charakter, der allerdings wesentlich schwächer als der des Natriumoxides ist.
Das nun folgende Element, das Aluminium, bildet ein Oxid, das noch schwächer basisch als Magnesiumoxid reagiert. Dieses Aluminiumoxid besitzt, wie auch sein Hydroxid, besonderen Charakter. Es reagiert sowohl mit Säuren als auch mit Basen.



6
Wir versetzen frisch gefälltes Aluminiumhydroxid a) mit verdünnter Salzsäure, b) mit konzentrierter Natronlauge.
Was beobachten Sie?

Aluminiumhydroxid $Al(OH)_3$ löst sich in Salzsäure:

$$Al(OH)_3 + 3\,HCl \rightarrow AlCl_3 + 3\,H_2O, \qquad (1)$$

oder in Ionenschreibweise dargestellt:

$$Al(OH)_3 + 3\,H^+ \rightarrow Al^{3+} + 3\,H_2O.$$

Aluminiumhydroxid reagiert auch mit Natronlauge und anderen starken Laugen. Beim Auflösen in Natronlauge entsteht Natriumaluminat $Na[Al(OH)_4]$:

$$Al(OH)_3 + NaOH \rightarrow Na[Al(OH)_4], \qquad (2)$$

oder in Ionenschreibweise ausgedrückt:

$$Al(OH)_3 + OH^- \rightarrow [Al(OH)_4]^-.$$

Aluminiumhydroxid reagiert einmal wie eine Base (1), das andere Mal wie eine Säure (2). Im ersten Fall entsteht das dreifach positiv geladene Aluminiumion Al^{3+}, ein Kation, im zweiten Fall ein Anion, das Alumination $[Al(OH)_4]^-$.

● *Welche stöchiometrische Wertigkeit hat Aluminium im Aluminat, im Aluminiumchlorid und im Aluminiumhydroxid?*

Aluminiumoxid verhält sich ähnlich wie Aluminiumhydroxid. Es reagiert mit Säuren, zum Beispiel mit Salzsäure:

$$Al_2O_3 + 6\ HCl \rightarrow 2\ AlCl_3 + 3\ H_2O.$$

Hier besitzt Aluminiumoxid basischen Charakter. Aluminiumoxid reagiert aber auch mit Laugen, zum Beispiel mit Natronlauge:

$$Al_2O_3 + 2\ NaOH \rightarrow 2\ NaAlO_2 + H_2O.$$

Bei dieser Reaktion zeigt Aluminiumoxid sauren Charakter. Dieses Verhalten eines Hydroxides beziehungsweise Oxides wird als **amphoter**[1], die Erscheinung mit **Amphoterie** bezeichnet.
Amphoterie zeigen auch Berylliumhydroxid sowie einige weitere Metalloxide oder -hydroxide.

▶ **Aluminiumoxid und Aluminiumhydroxid sind amphotere Verbindungen. Sie zeigen je nach den Versuchsbedingungen sauren oder basischen Charakter.**
Ein Metalloxid oder -hydroxid zeigt Amphoterie, wenn das Metall in der gleichen Wertigkeitsstufe sowohl Kationen als auch Anionen bilden kann.

Die auf das Aluminiumoxid folgenden Oxide der 3. Periode sind uns meistenteils als Säureanhydride bekannt. Sie haben einen mehr oder weniger stark ausgeprägten sauren Charakter, auf den wir aus der Stärke der entsprechenden Säuren schließen können. Die Kieselsäure H_4SiO_4 gehört zu den schwachen Säuren, und ihr Anhydrid Siliziumdioxid hat nur schwach sauren Charakter. Die Phosphorsäure H_3PO_4 ist eine stärkere Säure als Kieselsäure. Schwefelsäure H_2SO_4 kennen wir als starke Säure. Noch stärker ist die Perchlorsäure $HClO_4$, deren Anhydrid das Dichlorheptoxid Cl_2O_7 ist.
Wir stellen in der 3. Periode mit steigender Ordnungszahl einen Übergang von Oxiden mit basischem Charakter zu solchen mit saurem Charakter fest (Tab. 6). Das finden wir auch in den anderen Perioden.
Am Beginn einer jeden Periode steht ein Element mit stark basischem Oxid (Alkalimetall); mit steigender Ordnungszahl verstärkt sich jedoch der saure Charakter, und der basische nimmt ab. Beim Übergang zu einer neuen Periode tritt auch hier eine

[1] amphoteros (griechisch) = beides zugleich

Tabelle 6 Änderung der basischen und sauren Eigenschaften der Oxide in der 3. Periode

Hauptgruppe	I	II	III	IV	V	VI	VII
Element	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
Oxid	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	Cl_2O_7
Base	NaOH	$Mg(OH)_2$	$Al(OH)_3$				
Säure			(H_3AlO_4)	H_4SiO_4	H_3PO_4	H_2SO_4	$HClO_4$
Saurer Charakter	zunehmend →						
Basischer Charakter	← zunehmend						

sprunghafte Änderung auf. Die basischen und sauren Eigenschaften der Oxide ändern sich also ebenfalls periodisch mit der Ordnungszahl.

Innerhalb jeder Periode nimmt bei den Elementen der Hauptgruppen mit steigender Ordnungszahl der basische Charakter ab, der saure zu. Diese Änderungen treten im Gesamtsystem periodisch auf.

In den Hauptgruppen treten ebenfalls gesetzmäßige Änderungen im basischen oder sauren Charakter der Oxide auf. In der I. Hauptgruppe zum Beispiel hat Lithiumoxid unter allen Oxiden der Alkalimetalle den schwächsten basischen Charakter. Mit steigender Ordnungszahl nimmt hier der basische Charakter zu. Ähnliches gilt auch für die anderen Hauptgruppen. Der saure Charakter der Oxide wird dagegen in den Hauptgruppen mit steigender Ordnungszahl schwächer.

- *Schätzen Sie in der III. Hauptgruppe die Stärke des basischen beziehungsweise sauren Charakters der Oxide ein!*
  Welches Oxid hat den stärksten, welches den schwächsten basischen Charakter: Kalziumoxid, Magnesiumoxid, Bariumoxid?

Innerhalb der Hauptgruppen nimmt mit steigender Ordnungszahl der basische Charakter der Oxide zu, der saure dagegen ab.

3. Stöchiometrische Wertigkeit. In Tabelle 6 sind die Formeln für die Oxide in der 3. Periode zusammengestellt, in denen die Elemente ihre höchstmögliche stöchiometrische Wertigkeit gegenüber Sauerstoff besitzen.

- *Stellen Sie für diese Oxide die Strukturformeln auf! Vergleichen Sie die stöchiometrische Wertigkeit der Elemente gegenüber Sauerstoff mit der Gruppennummer!*

Sehen wir von der ersten Periode ab, so steigt die höchstmögliche stöchiometrische Wertigkeit der Hauptgruppenelemente gegenüber Sauerstoff in den Perioden im all-

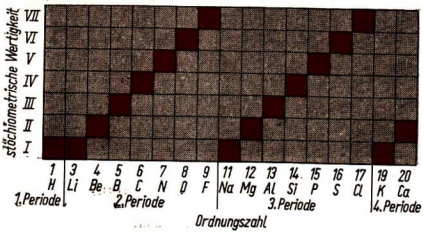


Abb. 5
Periodische Änderung der stöchiometrischen Wertigkeit gegenüber Sauerstoff

gemeinen mit zunehmenden Ordnungszahlen von eins bis sieben. In Abbildung 5 ist die dabei auftretende periodische Änderung der stöchiometrischen Wertigkeit gegenüber Sauerstoff dargestellt.
Die stöchiometrische Wertigkeit gegenüber Wasserstoff entspricht in den Hauptgruppen I bis IV der Gruppennummer und nimmt in den folgenden Hauptgruppen jeweils um eins ab. Diese Gesetzmäßigkeit geht für die 2. Periode aus Tabelle 7 hervor.

Tabelle 7 Änderung der stöchiometrischen Wertigkeit gegenüber Wasserstoff in der 2. Periode

Hauptgruppe	I	II	III	IV	V	VI	VII
Element	Li	Be	B	C	N	O	F
Wasserstoffverbindung	LiH	BeH_2	BH_3	CH_4	NH_3	OH_2 (H_2O)	FH (HF)
stöch. Wertigkeit gegenüber Wasserstoff	I	II	III	IV	III	II	I

Die stöchiometrische Wertigkeit gegenüber Wasserstoff ändert sich mit steigender Ordnungszahl periodisch.

● *Fertigen Sie dazu eine Darstellung nach Art von Abbildung 5 an!*

In diesen und auch anderen Gesetzmäßigkeiten des Periodensystems der Elemente spiegelt sich das Gesetz der Periodizität wider.

Mit steigenden Ordnungszahlen ändert sich die stöchiometrische Wertigkeit periodisch. In jeder Periode steigt die stöchiometrische (höchste) Wertigkeit gegenüber Sauerstoff gleichlaufend mit der Hauptgruppennummer von eins bis sieben. Die stöchiometrische Wertigkeit gegenüber Wasserstoff entspricht in jeder Periode bis zur IV. Hauptgruppe der Gruppennummer; in den Hauptgruppen V bis VII ist sie gleich der Differenz von Gruppennummer und acht.

Bedeutung des Periodensystems der Elemente

1. Allgemeine Bedeutung. Die Entdeckung des Gesetzes der Periodizität durch MENDELEJEW und die Systematisierung aller bekannten chemischen Elemente im Periodensystem gehören zu den größten wissenschaftlichen Leistungen auf dem Gebiete der Chemie. Das Gesetz der Periodizität und das Periodensystem der Elemente sind wichtige Bestandteile der Theorie in der Chemie. Sie drücken viele Erfahrungen der Chemiker richtig aus und gehören daher zu ihrem theoretischen Rüstzeug bei der Arbeit im Laboratorium und in der Produktion.
Darüber hinaus ist das Periodensystem der Elemente für den Lernenden eine wichtige Merkhilfe. Wer sich für eine Hauptgruppe die Gruppeneigenschaften merkt, kennt damit das wesentliche Verhalten aller Elemente der Gruppe.
Die Entdeckungsgeschichte der Elemente und des Gesetzes der Periodizität sowie die Aufstellung des Periodensystems sind Beispiele dafür, daß der Mensch in der Lage ist, die Welt immer besser zu erkennen. Das Periodensystem der Elemente hilft uns, viele Zusammenhänge und Erscheinungen in der Chemie und in der Natur leichter und besser zu verstehen.

2. Angaben über chemische Elemente. Wie wir bereits wissen, ist nach dem Gesetz der Periodizität die Stellung eines Elementes im Periodensystem durch seine Eigenschaften bestimmt. Umgekehrt können aus der Stellung eines Elementes im Periodensystem Aussagen über seine Eigenschaften gemacht werden. Wir können zum Beispiel das Element Kalzium auf Grund seines metallischen Charakters und der Zweiwertigkeit der II. Hauptgruppe zuweisen. Da sein Atomgewicht 40,1 beträgt, muß es zwischen Magnesium (Atomgewicht 24,3) und Strontium (Atomgewicht 87,6) stehen. Auf diese Weise ordnet sich Kalzium in die 4. Periode zwischen Kalium (Atomgewicht 39,1) und Skandium (Atomgewicht 45) ein. Umgekehrt sind wir in der Lage, auf Grund der Stellung in der II. Hauptgruppe und in der 4. Periode einige Eigenschaften des Elements Kalzium und seiner Verbindungen anzugeben, zum Beispiel: Erdalkalimetall, zweiwertig, reaktionsfähig gegenüber Sauerstoff, Atomgewicht zwischen 39,1 (Kalium) und 45 (Skandium), basischer Charakter des Hydroxides und des Oxides.
Bei den Angaben der Eigenschaften eines Elements aus seiner Stellung im Periodensystem berücksichtigt man besonders jeweils die zwei Nachbarelemente innerhalb der Gruppe und innerhalb der Periode. Selen zum Beispiel hat die Nachbarelemente Schwefel und Tellur sowie Arsen und Brom:

S
As Se **Br**
Te

MENDELEJEW fand, daß das Atomgewicht eines Elementes annähernd dem arithmetischen Mittel aus den Atomgewichten der Nachbarelemente entspricht. Danach ergibt sich das Atomgewicht für Selen wie folgt:

$$\frac{75 + 80 + 32 + 127}{4} = \frac{314}{4} = 78{,}5.$$

● *Berechnen Sie die Atomgewichte von Magnesium und Arsen aus den Atomgewichten der vier Nachbarn im Periodensystem!*

So wurde es MENDELEJEW möglich, um 1870 noch ungenau bestimmte Atomgewichte zu berichtigen und für noch nicht entdeckte Elemente die ungefähre Größe des Atomgewichtes anzugeben.



Abb. 6 CLEMENS WINKLER

3. MENDELEJEWS Voraussagen über unentdeckte Elemente. Die Entdeckung des Gesetzes der Periodizität und die folgerichtige Anwendung dieser Erkenntnis führten dazu, daß MENDELEJEW in seiner Tafel des Periodensystems einige Stellen offen ließ, in die noch nicht entdeckte Elemente einzusetzen waren. MENDELEJEW sagte die Existenz von elf damals noch unbekannten Elementen voraus und gab sogar deren Eigenschaften an. Die Eigenschaften der Elemente Gallium Ga, Skandium Sc und Germanium Ge und ihrer Verbindungen bestimmte MENDELEJEW aus ihrer Stellung im Periodensystem, obwohl er sie experimentell gar nicht untersuchen konnte. Er sagte sogar wissenschaftlich begründet voraus, mit welchen anderen Elementen zusammen diese damals noch unbekannten Elemente vorkommen müssen. Die Elemente wurden später aufgefunden, und die Voraussagen MENDELEJEWS bestätigten sich.

Von besonderer Bedeutung war in diesem Zusammenhang die Entdeckung des Germaniums durch den deutschen Chemiker CLEMENS WINKLER (Abb. 6) im Jahre

Tabelle 8 Gegenüberstellung einiger vorausgesagter und experimentell bestimmter Eigenschaften von Germanium

Eigenschaft	1871 von MENDELEJEW vorausgesagt	1886 von WINKLER gefunden
Dichte	5,5 g · cm^{-3}	5,35 g · cm^{-3}
weitere physikalische Eigenschaften der Elemente	dunkelgraues, schwer schmelzbares Metall	grau bis silberweiß, sublimiert, ohne zu schmelzen
Atomgewicht	72	72,6
stöchiometrische Wertigkeit	IV	IV
Formel und Dichte des Oxids	EsO_2; 4,7 g · cm^{-3}	GeO_2; 4,70 g · cm^{-3}
Reduzierbarkeit des Oxids	leicht zum Metall zu reduzieren	leicht zum Metall zu reduzieren
Formel und Aggregatzustand des Chlorids	$EsCl_4$; flüssig	$GeCl_4$; flüssig

1886. Er war an der Bergakademie Freiberg (Sa.) als Professor für Chemie tätig. WINKLERS Untersuchungen ergaben, daß die Eigenschaften des Germaniums den von MENDELEJEW schon im Jahre 1871 vorausgesagten Eigenschaften des „Eka-Siliziums Es“[1] entsprachen. In Tabelle 8 sind einige Voraussagen MENDELEJEWS den entsprechenden experimentellen Ergebnissen WINKLERS gegenübergestellt.
Durch die Ergebnisse der Arbeiten WINKLERS wurde die große Aussagekraft des Gesetzes der Periodizität bewiesen. MENDELEJEWS Entdeckung fand dadurch unter den Chemikern noch größere Beachtung, und es setzte eine systematische Suche nach weiteren, noch nicht bekannten Elementen ein. Als zum Beispiel in den neunziger Jahren des vorigen Jahrhunderts Helium und Argon entdeckt wurden, erkannte man, daß es sich um zwei Elemente einer neuen Gruppe des Periodensystems handeln mußte. Die übrigen Edelgase wurden dann innerhalb kurzer Zeit gefunden.
Die Tafel MENDELEJEWS enthielt 63 chemische Elemente, mehr waren um 1870 nicht bekannt. Bis zum Jahre 1925 wurden weitere 24 Elemente entdeckt, und heute kennen wir die chemischen Elemente bis zur Ordnungszahl 103 lückenlos.

Wiederholungsfragen und Aufgaben

1. Stellen Sie Atomgewicht, Aggregatzustand, Schmelztemperatur, Siedetemperatur, Farbe im Gaszustand und Reaktionsfähigkeit für die Elemente Fluor, Chlor, Brom und Jod in einer Tabelle zusammen! Welche Gesetzmäßigkeiten sind in der Tabelle zusammengefaßt?
   Anleitung: Für die Elemente Fluor, Chlor, Brom und Jod sind die Atomgewichte 19; 35,5; 79,9; 126,9, die Schmelztemperaturen (in °C) −220; −100,5; −7,3; +113,6, die Siedetemperaturen (in °C) −187,9; −34; +58,7; +184,4 zu verwenden.
2. Welche Besonderheiten unterscheiden die Edelgase von den anderen Elementengruppen?
3. Welche Voraussetzungen waren für das Ordnen der chemischen Elemente gegeben?
4. Was sagt das Gesetz der Periodizität aus?
5. Was versteht man unter dem Periodensystem der Elemente? Wie findet in diesem System das Gesetz der Periodizität Ausdruck?
6. Beschreiben Sie den Aufbau des Periodensystems!
7. Nennen Sie die Bezeichnungen der Elementengruppen, die in den Hauptgruppen erfaßt sind!
8. Welche gemeinsamen Eigenschaften haben die Elemente der II. Hauptgruppe (Beryllium bis Barium)? Geben Sie die Formeln a) der Oxide, b) der Hydroxide, c) der Chloride und d) der Karbonate dieser Elemente an!
9. Stellen Sie die Abhängigkeit des Nichtmetall- beziehungsweise Metallcharakters der Elemente von der Ordnungszahl schematisch dar!
10. Geben Sie die Verteilung der Metalle und Nichtmetalle a) im Periodensystem, b) in den einzelnen Perioden, c) in den einzelnen Hauptgruppen an!
    Anleitung: Setzen Sie untenstehende Tabelle bis zum Kalzium fort! Nichtmetalle werden durch rote, Metalle durch blaue Felder gekennzeichnet.

Element	H	He	Li
Ordnungszahl	1	2	3
Periode	1		2

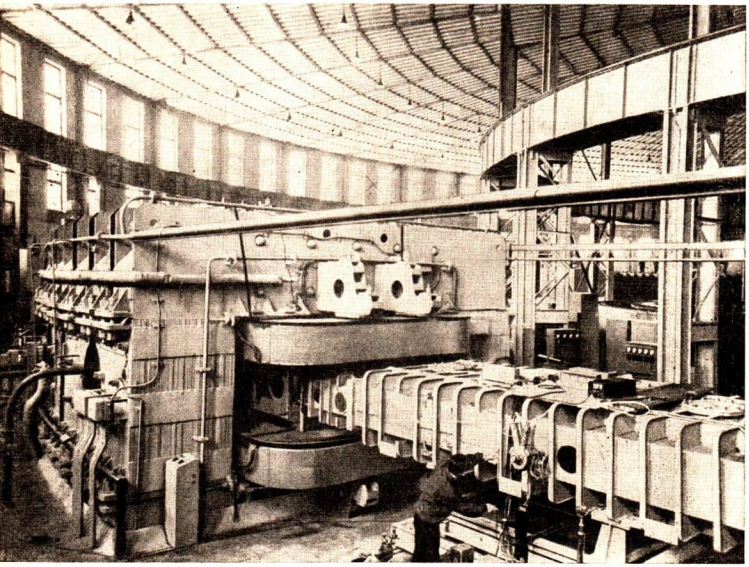
[1] eka (sanskrit) = nach

11. Stellen Sie für die Elemente der 2. Periode die Änderung der basischen und sauren Eigenschaften der Oxide in einer Tabelle dar!
12. Stellen Sie in einem Schema die Abhängigkeit der basischen beziehungsweise sauren Eigenschaften der Oxide von der Ordnungszahl dar!
    Anleitung: Siehe Aufgabe 10! Die Felder amphoterer Elemente werden braun gekennzeichnet.
13. Bestimmen Sie aus der Stellung des Siliziums im Periodensystem a) die Wertigkeit des Elements, b) die Zusammensetzung des Oxids, c) den Charakter des Oxids!
14. Welche Eigenschaften von Magnesium und seinen Verbindungen können Sie aus der Stellung dieses Elementes im Periodensystem nennen?
15. Welche Bedeutung hatte die Entdeckung des Germaniums durch CLEMENS WINKLER?
16. Kennzeichnen Sie die Bedeutung des Periodensystems der Elemente!

2. KAPITEL

Bau der Atome

Um die Wende zum 20. Jahrhundert entdeckte das französische Forscherehepaar MARIE und PIERRE CURIE das Element Radium, das starke radioaktive Strahlung aussendet. Diese Eigenschaft war für viele Wissenschaftler Anlaß, den Bau der Atome zu erforschen. Heute werden dazu komplizierte Geräte, wie zum Beispiel die im Vereinigten Kernforschungsinstitut Dubna, verwendet. Die Entwicklung des Wissens über den Bau der Atome ist ein langer Prozeß; in ihm haben die Menschen eine anfangs unüberwindbar erscheinende Schwierigkeit, die sich aus dem außerordentlich kleinen Durchmesser der Atome ergab, erfolgreich überwunden. Sie sind dadurch einen großen Schritt im Erkennen der Welt vorangekommen. Mit Hilfe unseres Wissens über den Atombau werden wir uns Gesetzmäßigkeiten im Periodensystem und im Verhalten der Elemente erklären können.



Das RUTHERFORD-BOHRsche Atommodell

1. Bestandteile der Atome. Der englische Naturforscher JOHN DALTON entwickelte zu Beginn des 19. Jahrhunderts die Vorstellung, daß Atome winzige, gleichmäßig von Stoff erfüllte Kugeln sind. Diese Vorstellung wurde jedoch durch spätere Experimente nicht bestätigt.



Abb. 7 ERNEST RUTHERFORD

Maßgeblichen Anteil an der Erforschung des Atombaues hatten der englische Physiker ERNEST RUTHERFORD (Abb. 7) und seine Mitarbeiter im Jahre 1911. Sie ließen zweifach positiv geladene Heliumionen, die sich mit großer Geschwindigkeit geradlinig bewegten, auf eine dünne Goldfolie auftreffen. Bei dem Experiment wurde festgestellt, daß fast alle Heliumionen durch die Folie nahezu unabgelenkt hindurchtraten. Nur wenige dieser Teilchen verließen sie unter größeren Winkeln gegen die Einfallsrichtung. Es kamen zum Beispiel Ablenkungen von 150° vor. Mit wachsendem Ablenkungswinkel nahm die Anzahl der abgelenkten Heliumionen außerordentlich stark ab.

RUTHERFORD deutete die Erscheinungen folgendermaßen: Nimmt man an, daß sich in der Goldfolie die Metallatome berühren, so müssen sich die Heliumionen durch das Innere der Atome bewegen. In den Goldatomen muß sich eine Masse mit starker positiver Ladung befinden, welche die ebenfalls positiv geladenen Heliumionen ablenkt. Da nur in seltenen Fällen in das Atom eingedrungene Heliumionen zurückprallen, nahm RUTHERFORD an, daß die positiv geladene Masse im Atom ein wesentlich kleineres Volumen als das ganze Atom einnimmt. Die Ergebnisse weiterer Experimente RUTHERFORDS ließen die gleiche Deutung zu.

Er entwarf daher eine Modellvorstellung vom Atom (Abb. 8). Danach befindet sich im Zentrum des Atoms ein im Vergleich zum gesamten Atom winzig kleiner **Atomkern**, der von einem starken elektrischen Feld umgeben ist.

Im Atomkern ist fast die gesamte Masse des Atoms konzentriert. Bei weiteren Experimenten konnte die Größe des Atomkerns abgeschätzt werden. Sein Durchmesser beträgt etwa 10^{-12} cm; das ist ungefähr $\frac{1}{10000}$ des Atomdurchmessers. Um den Kerndurchmesser mit dem Atomdurchmesser zu vergleichen, denken wir uns das Atom so stark vergrößert, daß es gerade in ein Wohnhaus von 15 m Höhe hineinpaßt. Der Atomkern müßte dann durch einen Stecknadelkopf in der Mitte des Hauses dargestellt werden. Die positive Ladung des Kerns, die **Kernladung**, konnte für die Atomkerne der

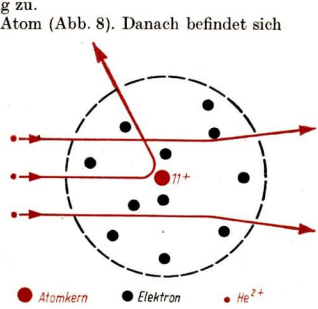


Abb. 8 Heliumionen durchdringen ein Atom

einzelnen Elemente bestimmt werden. Es ergab sich, daß die **Kernladungszahl**, die Anzahl der positiven Ladungen im Atomkern eines Elementes, der Ordnungszahl entspricht.

● *Welche Kernladungen haben Wasserstoff-, Natrium-, Chlor-, Kalzium- und Bleiatome?*

▶ **Kernladungszahl ≙ Ordnungszahl**

Da das Atom als Ganzes nach außen hin elektrisch neutral ist, muß es ebenso viele negative wie positive Ladungen enthalten. Nach der RUTHERFORDschen Modellvorstellung wird der Atomkern von **Elektronen** umgeben, die die **Elektronenhülle** (Atomhülle) bilden. Jedes Elektron trägt stets eine negative Ladung. Elektroneutralität ist erreicht, wenn die Zahl der Elektronen der Atomhülle der Kernladungszahl entspricht.

● *Wieviel Elektronen sind in den Elektronenhüllen von Sauerstoff-, Phosphor-, Kalium-, Barium- und Jodatomen enthalten?*

▶ **Elektronenzahl ≙ Kernladungszahl ≙ Ordnungszahl**

Im Atom sind der Kern und die Elektronenhülle entgegengesetzt elektrisch geladen. Diese Gegensätze schließen aber das Bestehen des Atoms nicht aus, sondern sie sind die Voraussetzung für seine Existenz. Das Atom stellt demnach eine Einheit dieser Gegensätze dar.

▶ **Das Atom besteht aus dem Atomkern und der Elektronenhülle. Der Atomkern enthält fast die gesamte Masse des Atoms. Er trägt eine bestimmte Zahl positiver Ladungen (Kernladung; Kernladungszahl). In der Elektronenhülle (Atomhülle) sind so viele Elektronen enthalten, wie der Kern positive Ladungen trägt. Das Atom ist nach außen hin elektrisch neutral.**

2. Bau der Elektronenhülle. Die Elektronen bewegen sich, wie schon RUTHERFORD feststellte, ständig mit großer Geschwindigkeit um den Atomkern. Die dabei auftretenden Kräfte stehen mit den Anziehungskräften zwischen Elektronen und Atomkern im Gleichgewicht, so daß die Elektronen nicht auf den Kern fallen. RUTHERFORD sagte in seiner Modellvorstellung aber noch nichts über eine Verteilung der Elektronen in der Atomhülle aus. Der dänische Physiker NIELS BOHR (Abb. 9) hat das von RUTHERFORD entworfene Atommodell im Jahre 1913 durch Angaben über den Bau der Elektronenhülle und die Art der Elektronenbewegung vervollkommnet. BOHR leitete aus physikalischen Experimenten ab, daß sich die Elektronen auf bestimmten Bahnen, die in verschiedenen Ebenen



Abb. 9 NIELS BOHR

des Raumes verlaufen, um den Atomkern bewegen. Mehrere Elektronenbahnen, die ungefähr die gleiche Entfernung vom Atomkern haben, faßt man zu einer **Elektronenschale** zusammen. Die Elektronenschalen werden mit großen Buchstaben bezeichnet, beginnend mit K. Die K-Schale ist die dem Atomkern am nächsten gelegene Elektronenschale. Jede Schale kann nur eine bestimmte Anzahl Elektronen maximal aufnehmen (Tab. 9).

Tabelle 9 Elektronenschalen

Bezeichnung der Elektronenschale	Maximale Aufnahmefähigkeit für Elektronen
K-Schale	2
L-Schale	8
M-Schale	18
N-Schale	32

Die Elektronen bewegen sich mit sehr großer Geschwindigkeit um den Atomkern. Die Elektronenhülle der meisten Atome besteht aus mehreren Elektronenschalen. Jede Elektronenschale nimmt nur eine bestimmte Anzahl Elektronen maximal auf.

3. Aufbau des RUTHERFORD-BOHRschen Atommodells. In der ebenen Darstellung des **RUTHERFORD-BOHRschen Atommodells** wird der Atomkern durch einen kleinen Kreis oder Punkt angegeben, bei dem zusätzlich die Kernladungszahl vermerkt werden kann. Die Elektronenschalen stellt man durch Kreise dar, in deren Mittelpunkt sich der Atomkern befindet. Auf diesen Kreisen werden die Elektronen mit Punkten bezeichnet.

Ausgehend von der Ordnungszahl können wir nun die RUTHERFORD-BOHRschen Atommodelle einiger Elemente aufstellen. Am einfachsten ist das Wasserstoffatom gebaut. Es besteht aus einem einfach positiv geladenen Kern, der von einem Elektron auf der K-Schale umkreist wird. Sauerstoff hat die Ordnungszahl 8. Sein Atomkern trägt demnach 8 positive Ladungen. In der Atomhülle sind folglich 8 Elektronen enthalten. Von ihnen befinden sich 2 auf der dem Kern am nächsten gelegenen K-Schale, die damit maximal besetzt ist. Die übrigen 6 Elektronen sind in der L-Schale anzuordnen. In Abbildung 10 ist das Modell eines Sauerstoffatoms dargestellt.

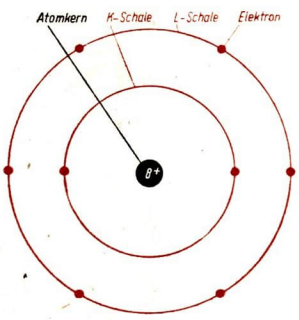


Abb. 10 Modell des Sauerstoffatoms in ebener Darstellung

Entwickeln Sie RUTHERFORD-BOHRsche Atommodelle für Lithium- und Berylliumatome!

4. Neuere Vorstellungen vom Bau der Elektronenhülle. Das RUTHERFORD-BOHRsche Atommodell gibt den Bau der Elektronenhülle sehr stark vereinfacht wieder, es genügt jedoch in vielen Fällen zur Erklärung bestimmter Vorgänge. In den letzten Jahrzehnten führten genauere Untersuchungen zu neuen Einsichten in den Bau der Elektronenhülle. Als Beispiel betrachten wir vereinfacht die Elektronenhülle des Wasserstoffatoms.

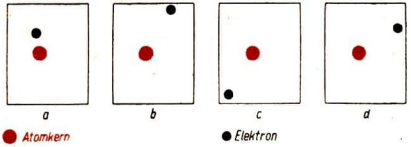


Abb. 11 Einzelaufnahmen von Atomkern und Elektron beim Wasserstoffatom

Das Elektron, das wir uns als kleines Teilchen vorstellen, bewegt sich mit außerordentlich großer Geschwindigkeit im Raum um den Atomkern. Man hat die Geschwindigkeit beim Wasserstoffatom zu etwa 2000 km · s^{-1} errechnet. Daraus ergibt sich, daß das Elektron in einer Sekunde den Kern etwa 6000000000000000mal umläuft. Wir stellen uns nun vor, daß von dem sich bewegenden Elektron und dem Atomkern auf der gleichen Projektionsebene und in gleichen, außerordentlich kurzen Zeitabständen eine sehr große Anzahl von Aufnahmen gemacht werden. Dann könnte man erkennen, daß das Elektron bei seiner Bewegung den Abstand zum Atomkern wechselt (Abb. 11).

● *Vergleichen Sie diese Feststellung mit den Aussagen des* RUTHERFORD-BOHRschen *Atommodells vom Wasserstoffatom!*

Nehmen wir nun an, daß alle Einzelaufnahmen übereinander kopiert werden, so würde ein Bild entstehen, wie es in Abbildung 12 schematisch wiedergegeben ist.
Wir erkennen, daß es in der Elektronenhülle des Wasserstoffatoms einen Bereich gibt, in dem sich das Elektron hauptsächlich aufhalten wird.
Läßt man die ebene Darstellung eines Wasserstoffatoms (Abb. 12) um eine Achse rotieren, die in der gleichen Ebene durch den Atomkern verläuft, so erhalten wir ein räumliches Modell des Wasserstoffatoms, das die Form einer Kugel besitzt. Sie ist nach außen unscharf begrenzt und besitzt in ihrem Zentrum den Atomkern. Im größten Teil der Kugel bewegt sich das Elektron und füllt dabei diesen Raum praktisch aus. Es umgibt den Atomkern in Form einer Wolke, die allgemein als **Elektronenwolke** bezeichnet wird (Abb. 13). Wie aus der Abbildung 13 folgt, gibt es innerhalb des Aufenthaltsraumes des Elektrons einen schalenförmigen Bereich, in dem das Elektron häufiger vorhanden ist. Als derartige Bereiche können wir die im RUTHERFORD-BOHRschen Atommodell dargestellten Elektronenschalen ansehen (Abb. 14).

▶ **Die Elektronenhülle des Wasserstoffatoms besitzt die Form einer Elektronenwolke, die den Atomkern kugelsymmetrisch umgibt.**

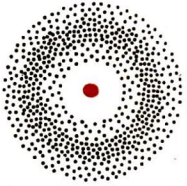


Abb. 12 Häufigkeit des Aufenthaltes des Elektrons beim Wasserstoffatom

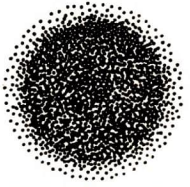


Abb. 13 Elektronenwolke des Wasserstoffatoms

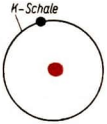


Abb. 14 RUTHERFORD-BOHRsches Atommodell eines Wasserstoffatoms in ebener Darstellung

Atomkern

1. Protonen, Nukleonen. Im Jahre 1919 gelang es RUTHERFORD, aus den Atomkernen von Stickstoff kleine Teilchen abzuspalten, die elektrisch einfach positiv geladen sind. Sie werden **Protonen**[1] genannt. Die Größe der elektrischen Ladung des Protons ist der des Elektrons entgegengesetzt gleich. Der Kern des Wasserstoffatoms besteht nur aus einem Proton. Das abgerundete „Atomgewicht" des Protons beträgt demnach 1, bezogen auf Sauerstoff gleich 16. Auch bei der Untersuchung der Atomkerne anderer Elemente traten Protonen auf. Sie mußten deshalb als Bausteine der Atome angesehen werden.

Jedes Element hat eine bestimmte Zahl Protonen im Atomkern. Der Kern des Sauerstoffatoms zum Beispiel enthält acht Protonen. Sauerstoff hat daher die **Protonenzahl** 8. Diese Zahl stimmt mit der Ordnungszahl des Sauerstoffs im Periodensystem überein. Die Übereinstimmung von Protonenzahl und Ordnungszahl besteht bei allen Elementen.

Die Protonenzahl gibt an, wieviel positive Ladungen der Atomkern trägt; sie entspricht der Kernladungszahl.



Abb. 15 D. D. IWANENKO

- *Wieviel Protonen sind jeweils im Atomkern von Helium-, Silizium-, Silber- und Radiumatomen enthalten? Welche Kernladungen haben diese Atome?*

▶ **Protonenzahl ≙ Kernladungszahl ≙ Ordnungszahl**

Der englische Physiker JAMES CHADWICK fand im Jahre 1932 einen weiteren Baustein des Atomkerns, das **Neutron**[2]. Es ist ein elektrisch neutrales Teilchen, das annähernd die gleiche Masse wie das Proton hat. Nach der Entdeckung des Neutrons legten der sowjetische Physiker DMITRI DMITRIJEWITSCH IWANENKO (Abb. 15) und der deutsche Physiker WERNER HEISENBERG (Abb. 16) unabhängig voneinander dar, daß sich die Atomkerne aus Protonen und Neutronen zusammensetzen. Diese Lehre hat sich bei allen Untersuchungen von Atomkernen als richtig erwiesen.

Protonen und Neutronen werden zusammengefaßt als **Nukleonen**[3] bezeichnet.



Abb. 16 WERNER HEISENBERG

▶ **Protonen und Neutronen sind Bausteine der Atomkerne.**

[1] protos (griechisch) = der Erste
[2] neutrum (lateinisch) = keines von beiden
[3] nucleus (lateinisch) = Kern

2. Isotope. Die Atomkerne aller Atome eines Elementes enthalten die gleiche Anzahl Protonen, die **Neutronenzahl** kann dagegen verschieden sein (Tab. 10).
Die Summe aus Protonen- und Neutronenzahl nennt man **Nukleonenzahl**. Beryllium zum Beispiel hat die Nukleonenzahl 9. Da die Atome vieler Elemente unterschiedliche Neutronenzahlen besitzen, haben sie auch mehrere Nukleonenzahlen.

● *Geben Sie die Nukleonenzahlen für die Atome der in Tabelle 10 zusammengestellten Elemente an!*

Die Atome eines Elementes, die gleiche Protonenzahl, aber unterschiedliche Neutronenzahl (Nukleonenzahl) besitzen, verhalten sich chemisch gleichartig. Sie heißen **Isotope**[1].

● *Bei welchen der ersten zwanzig Elemente des Periodensystems treten Isotope auf?*

Tabelle 10
Aufbau der Atomkerne einiger Elemente

Element	Symbol	Protonenzahl ≙ Ordnungszahl	Neutronenzahlen[2] (häufiger auftretende)
Wasserstoff	H	1	0;1
Helium	He	2	2
Lithium	Li	3	4;3
Beryllium	Be	4	5
Bor	B	5	6;5
Kohlenstoff	C	6	6;7
Stickstoff	N	7	7;8
Sauerstoff	O	8	8;10;9
Fluor	F	9	10
Neon	Ne	10	10;12;11
Natrium	Na	11	12
Magnesium	Mg	12	12;13;14
Aluminium	Al	13	14
Silizium	Si	14	14;15;16
Phosphor	P	15	16
Schwefel	S	16	16;18;17
Chlor	Cl	17	18;20
Argon	Ar	18	22;18;20
Kalium	K	19	20;22
Kalzium	Ca	20	20;24;22;28;23

▶ **Isotope sind Atome eines chemischen Elementes, die bei gleicher Protonenzahl verschiedene Neutronenzahlen haben. Isotope eines Elementes besitzen daher verschiedene Nukleonenzahlen.**

3. Massenzahl und Atomgewicht. Protonen und Neutronen haben das angenäherte „Atomgewicht" 1. Die Nukleonenzahl gibt daher die abgerundete Kernmasse in Atomgewichtseinheiten an. Sie wird **Massenzahl** genannt.

● *Geben Sie die Massenzahlen für die in Tabelle 10 zusammengestellten Elemente an!*

Das Atomgewicht der Elemente steht mit der Nukleonenzahl beziehungsweise Massenzahl im Zusammenhang. Bei Elementen, von denen es keine Isotope gibt, entspricht das Atomgewicht annähernd der Massenzahl. Zum Beispiel baut sich der Atomkern des Elementes Natrium aus 11 Protonen und 12 Neutronen auf. Die Massenzahl ist 23. Daraus ergibt sich als Atomgewicht 23. Dieser Wert entspricht dem auf experimentellem Wege gefundenen Atomgewicht von Natrium (22,991) weitgehend.

[1] isos (griechisch) = gleich; topos (griechisch) = Ort
[2] Die Neutronenzahlen sind nach ihrem prozentualen Anteil geordnet.

● *Berechnen Sie unter Verwendung der Tabelle 10 die Atomgewichte anderer Elemente, die keine Isotope bilden! Vergleichen Sie die gefundenen Werte mit den Atomgewichten in Tabelle 38 (Seite 219)!*

Wenn ein Element Isotope hat, so muß deren prozentualer Anteil bei der Berechnung des Atomgewichts berücksichtigt werden. Chlor zum Beispiel enthält etwa 75% des Isotops mit 17 Protonen und 18 Neutronen sowie 25% des Isotops, das im Atomkern 17 Protonen und 20 Neutronen enthält. Daraus ergibt sich für das Atomgewicht des Chlors:

$$0{,}75 \cdot 35 + 0{,}25 \cdot 37 = 26{,}25 + 9{,}25 = 35{,}5.$$

● *Magnesium setzt sich zu 78% aus dem Isotop mit der Massenzahl 24 und zu jeweils 11% aus den Isotopen mit den Massenzahlen 25 und 26 zusammen. Berechnen Sie das Atomgewicht von Magnesium!*

Aus der Existenz von Isotopen erklärt sich im wesentlichen die Tatsache, daß die Atomgewichte der meisten Elemente nicht ganzzahlig sind, obwohl das Atomgewicht eines Bausteins des Atomkerns rund 1 beträgt. Ferner ist daraus auch zu erklären, daß an einigen Stellen des Periodensystems die Reihenfolge der Elemente nicht durch steigendes Atomgewicht bestimmt wird.

● *Erläutern Sie die Stellung der Elemente Kalium und Argon im Periodensystem!*

▶ **Protonen und Neutronen haben das „Atomgewicht" 1. Die Massenzahl gibt die Masse des Atomkerns in Atomgewichtseinheiten an. Sie ist gleich der Nukleonenzahl. Mit Hilfe der Massenzahl (Nukleonenzahl) kann man das Atomgewicht eines Elementes annähernd angeben oder berechnen.**

Atombau und Periodensystem der Elemente

Mit der heutigen Kenntnis über den Bau der Atome läßt sich die Anordnung der Elemente im Periodensystem wissenschaftlich exakt begründen, mit ihr lassen sich auch die wenigen Unstimmigkeiten, die sich aus der Anordnung der Elemente nach ihren chemischen Eigenschaften bezüglich des Atomgewichtes ergeben, erklären. MENDELEJEW war diese Grundlage des Periodensystems nicht bekannt, aber dennoch konnte er es entwickeln. Daraus ist die große Leistung MENDELEJEWs besonders deutlich sichtbar. Die späteren Forschungen über den Atombau bewiesen die Richtigkeit seiner Gedanken und Arbeiten.

1. Schalenaufbau und Periodensystem. Wasserstoff steht in der ersten Periode des Periodensystems und hat die Ordnungszahl 1. Seine Atome enthalten in der K-Schale ein Elektron, Helium mit der Ordnungszahl 2 hat 2 Elektronen in der K-Schale, die damit ihre höchste Aufnahmefähigkeit erreicht hat.
Das Element Lithium hat ein Proton und demzufolge auch ein Elektron mehr als Helium. Dieses Elektron ist in der L-Schale enthalten. Die Zahl der Elektronen in der L-Schale wird bei den nun folgenden Elementen der 2. Periode um jeweils eins vergrößert, bis diese Schale beim Neon mit 8 Elektronen maximal besetzt ist.
Die 8 Elektronen der L-Schale bilden ein **Elektronenoktett** oder, wie man kurz sagt,

ein **Oktett**. Eine Schale mit 8 Elektronen bezeichnen wir als **Achterschale**. Sie kommt bei allen Edelgasen vor (ausgenommen Helium) und heißt deshalb auch **Edelgasschale**. In Tabelle 11 ist ein Überblick über den Atombau der Edelgase gegeben.

Tabelle 11 Atombau der Edelgase

Edelgas	Protonenzahl	Verteilung der Elektronen auf die Schalen					
		K	L	M	N	O	P
Helium	2	2					
Neon	10	2	8				
Argon	18	2	8	8			
Krypton	36	2	8	18	8		
Xenon	54	2	8	18	18	8	
Radon	86	2	8	18	32	18	8

Es bedarf sehr großer Energie, um ein Elektron aus einer vollbesetzten Achterschale zu entfernen. Umgekehrt ist es bei chemischen Reaktionen schwierig, in eine solche Schale, wenn sie die äußere Elektronenschale ist, ein weiteres Elektron hineinzubringen. Das gleiche gilt für die Zweierschale beim Helium. Abgeschlossene Edelgasschalen sind besonders stabil.

Bei den Elementen der 3. Periode beginnt der Aufbau der M-Schale. Sie enthält beim Argon acht Elektronen. Der Atombau der ersten 18 Elemente des Periodensystems ist in Abbildung 17 dargestellt. Die weiteren Elektronen der folgenden Elemente Kalium und Kalzium werden in die N-Schale aufgenommen.

● *Zeichnen Sie die Atommodelle für Kalium und Kalzium!*

Hauptgruppe	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1. Periode	1 H							2 He
K-Schale	1							2
2. Periode	3 Li	4 Be	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
K-Schale	2	2	2	2	2	2	2	2
L-Schale	1	2	3	4	5	6	7	8
3. Periode	11 Na	12 Mg	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
K-Schale	2	2	2	2	2	2	2	2
L-Schale	8	8	8	8	8	8	8	8
M-Schale	1	2	3	4	5	6	7	8

Abb. 17 Atombau der Elemente mit den Ordnungszahlen 1 bis 18

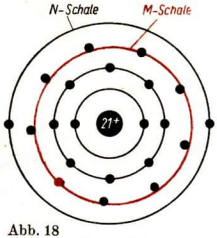


Abb. 18
Atommodell von Skandium

Erst bei den nächsten Elementen mit den Ordnungszahlen 21 bis 30 wird die M-Schale nachträglich bis zur maximalen Aufnahmefähigkeit (18 Elektronen) besetzt (Abb. 18). Diese Elemente gehören zu den Nebengruppen des Periodensystems. Von der 4. Periode an werden also äußere Elektronenschalen beansprucht, bevor die Aufnahmefähigkeit der inneren Schalen erschöpft ist. Die inneren Schalen werden bei den Übergangselementen aufgefüllt.

Wie wir gesehen haben, wird mit Beginn jeder Periode eine neue Elektronenschale aufgebaut. Die Nummer der Periode gibt daher an, wieviel Elektronenschalen ein Element hat und welche davon die Außenschale darstellt. Das Element Jod zum Beispiel steht in der 5. Periode; die Periodennummer ist 5. Es hat 5 Elektronenschalen, die K-, L-, M-, N- und O-Schale.

● *Welche Elektronenschalen sind bei den Elementen Stickstoff, Selen und Rubidium anzutreffen?*

Aus Abbildung 17 entnehmen wir, daß die Elemente der I. Hauptgruppe ein Elektron in der äußeren Schale haben. Die Elektronen der äußeren Schale werden als **Außenelektronen** bezeichnet. Die Elemente der II. Hauptgruppe haben zwei Außenelektronen.

● *Vergleichen Sie in Abbildung 17 die Nummer der anderen Hauptgruppen mit der Anzahl der Außenelektronen bei den zugehörenden Elementen!*

Gruppennummer und Anzahl der Elektronen in der äußeren Schale stimmen be allen Elementen der Hauptgruppe überein. Daher können wir aus der Zugehörigkeit eines Elementes zu einer Hauptgruppe sagen, wieviel Außenelektronen es hat.

● *Wieviel Außenelektronen haben die Elemente Blei, Brom und Strontium?*

Im Periodensystem unterscheiden sich die Protonenzahlen von Nachbarelementen in der Periode jeweils um 1. Zwischen den Atomen dieser Elemente bestehen also geringe quantitative Unterschiede, die zugleich mit unterschiedlichen Eigenschaften verbunden sind.

● *Welche quantitativen Unterschiede und welche damit zusammenhängenden unterschiedlichen Eigenschaften stellen Sie durch Vergleich von Natrium und Magnesium fest?*

▶ **Die Elektronen sind in der Atomhülle gesetzmäßig auf die Schalen verteilt. Edelgasschalen sind besonders stabil. Sie enthalten 8 Elektronen (Oktett; Achterschale), beim Helium 2 Elektronen.**
Die Periodennummer ist gleich der Nummer der Außenschale. Die Hauptgruppennummer gibt die Zahl der Außenelektronen an (ausgenommen Helium).

2. Chemische Eigenschaften und Atombau. Die chemischen Eigenschaften der Elemente werden im wesentlichen durch den Bau der Elektronenhülle, namentlich durch

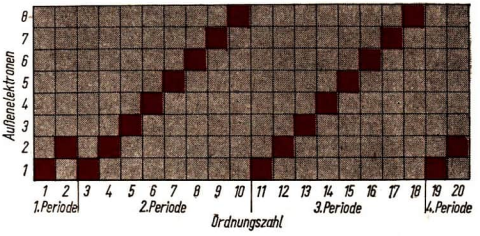


Abb. 19
Periodische Änderung der Außenelektronenzahl in Abhängigkeit von der Ordnungszahl

die Anzahl und Anordnung der Elektronen in der äußeren Schale bestimmt. Mit der Kenntnis vom Atombau läßt sich das Gesetz der Periodizität begründen. Wir erkennen das, wenn wir beachten, daß die Zahl der Außenelektronen von der Ordnungszahl periodisch abhängig ist (Abb. 19) und, abgesehen von einigen Ausnahmen, mit steigender Ordnungszahl auch das Atomgewicht zunimmt.

Unter den chemischen Elementen nehmen die Edelgase eine Sonderstellung ein, weil sich zum Beispiel ihre Atome bei gewöhnlichen Bedingungen nicht miteinander vereinigen und sie gegenüber anderen Elementen außergewöhnlich reaktionsträge sind. Die Ursachen für dieses Verhalten sind im Bau der Elektronenhülle begründet, deren Außenschale mit 8 beziehungsweise 2 Elektronen verhältnismäßig stabil ist. Die Außenschale der übrigen Elemente enthält weniger Elektronen und ist weniger stabil als bei den Edelgasen. Bei chemischen Reaktionen sind diese Elemente bestrebt, einen stabileren Zustand der Elektronenhülle zu erreichen. Weicht die Struktur der Außenschale eines Atoms von der eines Edelgases ab, so können Elektronen aufgenommen oder abgegeben werden. Dabei wird eine stabilere Außenschale, häufig ein Elektronenoktett, erreicht. In diesem Zusammenhang spricht man von der **Oktettregel.**

Die Atome der Alkalimetalle geben zum Beispiel leicht ihr verhältnismäßig locker gebundenes Außenelektron ab und erhalten auf diese Weise eine Außenschale mit der Elektronenbesetzung eines Edelgases. Andere Elemente, zum Beispiel Sauerstoff, nehmen dagegen leicht Elektronen auf und erreichen so eine edelgasähnliche Besetzung ihrer Außenschalen. Einem Sauerstoffatom fehlen zwei Elektronen an einem Oktett, während einem Halogenatom mit seinen sieben Außenelektronen nur ein Elektron fehlt. Wir können uns hieraus die große Reaktionsfähigkeit der Alkalimetalle gegenüber Sauerstoff und den Halogenen erklären.

Hauptgruppenelemente mit wenig Außenelektronen erfüllen die Oktettregel vorzugsweise durch Elektronenabgabe, solche mit mehr Außenelektronen durch Elektronenaufnahme. Die Tendenz zur Elektronenabgabe nimmt also bei den Hauptgruppenelementen in den Perioden mit steigender Ordnungszahl ab.

Auf der Grundlage des RUTHERFORD-BOHRschen Atommodells können wir eine neue Begriffsbestimmung für Metalle und Nichtmetalle geben. Metalle sind Elemente, die bei einer Reaktion das Bestreben zur Abgabe von Elektronen zeigen und dabei positive Ionen bilden. Nichtmetalle neigen zur Elektronenaufnahme und bilden negative Ionen. Manche Elemente vermögen sowohl Elektronen abzugeben als auch aufzunehmen. Infolgedessen kann zwischen Metallen und Nichtmetallen keine scharfe Grenze gezogen werden. Zwischen beiden gibt es Übergänge.

Ionen besitzen entweder positive oder negative Ladung. Die Größe und Art der Ladung eines Ions entspricht seiner Wertigkeit, die als **Ionenwertigkeit** bezeichnet wird. Im Unterschied zur stöchiometrischen Wertigkeit gibt man die Ionenwertigkeit durch arabische Ziffern mit positivem oder negativem Vorzeichen an. Chlorid-, Bromid- und Jodidionen zum Beispiel sind einfach negativ geladen und haben folglich die Ionenwertigkeit -1. Zink- und Magnesiumionen haben zweifach positive Ladung und sind demnach positiv zweiwertig $+2$. Neutrale Atome haben die Ionenwertigkeit Null.
Die chemischen Eigenschaften der Elemente sind durch den Bau der äußeren Elektronenschale bestimmt, insbesondere durch die Zahl der Elektronen in dieser Schale. Da die Elemente einer Hauptgruppe den gleichen Bau der Außenschale aufweisen, haben sie ähnliche chemische Eigenschaften. Die Abstufungen der Eigenschaften innerhalb einer Hauptgruppe haben ihre Ursache in der unterschiedlichen Anzahl und dem Bau der inneren Elektronenschalen. Da sich mit steigender Ordnungszahl der gleiche Bau der äußeren Elektronenschale gesetzmäßig wiederholt, hängen auch die chemischen Eigenschaften der Elemente periodisch von der Anzahl der Protonen (Ordnungszahl) ab. Damit ist das Gesetz der Periodizität in bezug auf die chemischen Eigenschaften aus dem Atombau begründet.

Die chemischen Eigenschaften der Elemente in den Hauptgruppen werden vor allem durch die Anzahl der Elektronen in der äußeren Schale bestimmt.
Bei chemischen Reaktionen haben die Atome das Bestreben, stabilere Elektronenschalen, zum Beispiel Achterschalen, zu bilden (Oktettregel).
Die Ionenwertigkeit ist eine Zahl mit positivem oder negativem Vorzeichen, die der Ladung eines Ions entspricht.

Wiederholungsfragen und Aufgaben

1. Was müssen Sie beachten, wenn Sie das Modell für das Atom eines chemischen Elementes, ausgehend vom Periodensystem, zeichnen?
2. Beschreiben Sie die RUTHERFORD-BOHRschen Atommodelle für die Elemente a) Schwefel, b) Brom, c) Germanium! Zeichnungen! Welcher Zusammenhang besteht zwischen dem Bau der Atome und den Hauptgruppen des Periodensystems, denen die genannten Elemente angehören?
3. Für welche Elemente sind in der Tafel am Anfang des Lehrbuches Atommodelle dargestellt?
4. Welche Elemente haben folgenden Bau der äußeren Elektronenschalen (Abb. 20)?
5. Worauf führen Sie bei Magnesium und Kalzium die gemeinsamen, worauf die sich unterscheidenden Eigenschaften zurück?

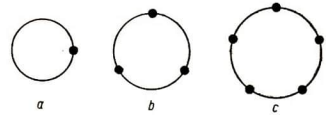


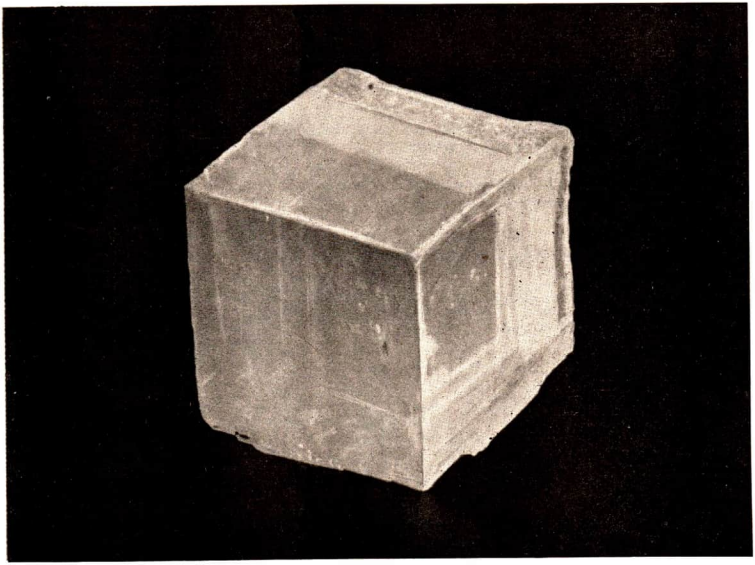
Abb. 20 Außenschalen einiger Elemente

6. Geben Sie für die Elemente der I. Hauptgruppe des Periodensystems (einschließlich Wasserstoff) die Verteilung der Elektronen auf die Schalen K, L und M an!
   Anleitung: Benutzen Sie die Elektronenanordnung bei den Edelgasen, und beachten Sie, daß auf ein Edelgas stets ein Alkalimetall folgt!
7. Begründen Sie das Gesetz der Periodizität aus dem Atombau!
8. Was verstehen Sie unter der Oktettregel?

3. KAPITEL

Chemische Bindung – Redoxvorgang

Zuweilen trifft man besonders schön ausgebildete Kristalle, wie diesen würfelförmigen Kochsalzkristall, an. Er ist frei von Verunreinigungen, durchsichtig und setzt uns durch seine regelmäßige Gestalt in Erstaunen. Bei genauer wissenschaftlicher Untersuchung ergeben sich dafür auf natürlichen Gesetzmäßigkeiten fußende theoretische Erklärungen und nüchterne mathematische Berechnungen, die den Aufbau des Kristalls erläutern und begründen. Die Entstehung und viele Eigenschaften anderer Stoffe lassen sich ebenfalls auf ganz natürliche Weise erklären. Wir wenden dabei unser Wissen über den Atombau an und gehen im folgenden Kapitel einen ersten Schritt zum Verständnis der chemischen Bindung, die den Zusammenhalt der Moleküle von Verbindungen und Elementen bewirkt und beim Aufbau der Stoffe große Bedeutung hat.



Ionenbildung

1. Positive Ionen. Die Atome haben das Bestreben, durch Abgabe oder Aufnahme von Elektronen eine stabilere Elektronenhülle auszubilden. So geht zum Beispiel das Natriumatom durch Abgabe eines Außenelektrons in das positiv geladene Natriumion über (Abb. 21). Das Natriumion hat als Außenschale eine Achterschale.

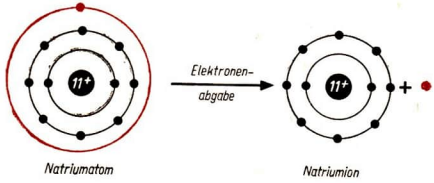


Abb. 21 Ionenbildung durch Elektronenabgabe

● *Wie erklären Sie sich die positive Ladung des Natriumions?*
Welches Edelgas hat die gleiche Elektronenhülle wie das Natriumion?

Elektronen, die bei der Ionenbildung abgegeben werden, heißen **Valenzelektronen.** Ähnlich wie das Natriumatom geben auch die Atome anderer Elemente in der I. Hauptgruppe des Periodensystems ihr Außenelektron leicht ab und bilden einfach positiv geladene Ionen. Dabei entsteht die Elektronenhülle des im Periodensystem der Elemente vorangehenden Edelgases. Wasserstoff gibt gewöhnlich bei der Ionenbildung ebenfalls sein Außenelektron ab, erreicht dann aber nicht die Elektronenhülle eines Edelgases.
Die Elemente der II. Hauptgruppe haben zwei Außenelektronen und können deshalb zweifach positiv geladene Ionen bilden.

● *Erläutern Sie den Vorgang beim Kalzium! Welches Element hat die gleiche Elektronenhülle wie das Kalziumion?*

▶ **Atome mit kleiner Außenelektronenzahl bilden positiv geladene Ionen unter Elektronenabgabe. Die abgegebenen Elektronen heißen Valenzelektronen.**

2. Negativ geladene Ionen. Ein Chloratom geht durch Aufnahme eines Elektrons in das einfach negativ geladene Chloridion über (Abb. 22). Bei dieser Ionenbildung wird

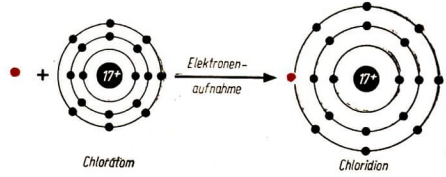


Abb. 22 Ionenbildung durch Elektronenaufnahme

die Außenschale des Chloratoms, die sieben Elektronen enthält, zur Achterschale aufgefüllt.

● *Wie erklären Sie sich die negative Ladung des Chloridions? Bei welchem Edelgas treffen Sie den Aufbau der Elektronenhülle des Chloridions an?*

Ähnlich wie Chlor bilden auch die anderen Elemente der VII. Hauptgruppe unter Aufnahme eines Elektrons einfach negativ geladene Ionen. Dabei entstehen die stabileren Elektronenschalen des im Periodensystem der Elemente folgenden Edelgases. Die Elemente der VI. Hauptgruppe bilden zweifach negativ geladene Ionen.

● *Erläutern Sie den Vorgang beim Sauerstoff! Welches Edelgas hat die Elektronenhülle des Sauerstoffions?*

▶ **Atome mit großer Außenelektronenzahl bilden negative Ionen unter Aufnahme von Elektronen.**
Die Protonenzahl bleibt bei der Ionenbildung erhalten. Ionen, die aus Atomen der Hauptgruppenelemente entstanden sind, können Edelgasschalen besitzen.

Ionenbeziehung

1. Wesen der Ionenbeziehung. Metallisches Natrium setzt sich mit Chlor zu Natriumchlorid um. Diese chemische Reaktion können wir uns mit Hilfe des RUTHERFORD-BOHRschen Atommodells erklären (Abb. 23). Natrium gibt sein Außenelektron leicht ab, Chlor dagegen nimmt ein Elektron auf. Das Valenzelektron des Natriums geht bei der Reaktion in die mit sieben Elektronen besetzte Außenschale des Chloratoms über. Unter Ausbildung der entsprechenden Edelgasschalen entstehen ein positiv geladenes Natrium- und ein negatives Chloridion.

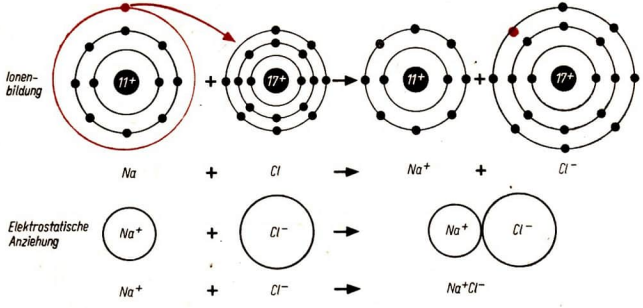


Abb. 23 Entstehung einer Ionenbeziehung

Wir wissen, daß ungleichartige elektrische Ladungen einander anziehen. Die elektrostatischen Anziehungskräfte eines Ions wirken nach allen Richtungen des Raumes und werden nicht nur von einem andersartig geladenen Ion abgesättigt. Deshalb bilden Natrium- und Chloridionen, wenn Natriumchlorid nicht im gasförmigen Zustand vorliegt, keine Moleküle, die nur aus je einem dieser beiden Ionen bestehen. Jedes Ion zieht eine bestimmte Anzahl andersartig geladener Ionen an. Dabei ordnen sich die Natrium- und Chloridionen in bestimmter Weise und bilden einen Kristall. In ihm besteht zwischen den beiden Ionenarten das gleiche stöchiometrische Verhältnis wie in einem angenommenen Natriumchloridmolekül. Die Art der chemischen Bindung zwischen Ionen wird **Ionenbeziehung** genannt.
Die Metalle der Hauptgruppen I bis III bilden besonders mit den typischen Nichtmetallen Ionenverbindungen. Wichtige Beispiele sind Metallchloride und einige Metalloxide. Auch die Salze der sauerstoffhaltigen Säuren sind aus Ionen aufgebaut.
Die Vorstellungen über die Ionenbeziehung wurden hauptsächlich von dem deutschen Physiker WALTER KOSSEL entwickelt (1916).

Ionenbeziehung entsteht, wenn Atome Valenzelektronen austauschen und die entstandenen Ionen einander elektrostatisch anziehen. Ionenbeziehung liegt hauptsächlich in Verbindungen zwischen Metall und Nichtmetall vor.

2. Elektronenschreibweise. Reaktionen, bei denen Ionenbeziehung entsteht, lassen sich durch die **Elektronenschreibweise** anschaulicher als durch die üblichen chemischen Gleichungen ausdrücken. Da die Außenelektronen bei chemischen Vorgängen besondere Bedeutung haben, werden sie bei der Elektronenschreibweise hervorgehoben. Man gibt die Anzahl der Außenelektronen durch eine entsprechende Anzahl Punkte an, die um das betreffende Symbol angeordnet werden. Die Atome von Elementen der 3. Periode werden zum Beispiel in der Elektronenschreibweise wie folgt dargestellt:

$$\cdot\mathrm{Na} \quad \cdot\mathrm{Mg}\cdot \quad \cdot\mathrm{Al}\cdot \quad \cdot\dot{\mathrm{S}}\mathrm{i}\cdot \quad \cdot\dot{\mathrm{P}}\cdot \quad \cdot\ddot{\mathrm{S}}\cdot \quad :\ddot{\mathrm{C}}\mathrm{l}\cdot \quad :\ddot{\mathrm{A}}\mathrm{r}:$$

In den folgenden Gleichungen ist die Elektronenschreibweise auf die Entstehung der Ionenbeziehung bei Natriumchlorid angewendet:

Ionenbildung
$$\mathrm{Na}\cdot + \cdot\ddot{\mathrm{C}}\mathrm{l}: \rightarrow \mathrm{Na}^+ + \left[:\ddot{\mathrm{C}}\mathrm{l}:\right]^-$$

Elektrostatische Anziehung
$$\mathrm{Na}^+ + \left[:\ddot{\mathrm{C}}\mathrm{l}:\right]^- \rightarrow \mathrm{Na}^+\left[:\ddot{\mathrm{C}}\mathrm{l}:\right]^-$$

● *Stellen Sie die Hauptgruppenelemente der 4. Periode in der Elektronenschreibweise dar! Geben Sie die Bildung von Magnesiumchlorid in der Elektronenschreibweise an!*

Bei der Elektronenschreibweise gibt man die Anzahl der Außenelektronen durch Punkte um das Atomsymbol an.

3. Natriumchloridkristall. Ein Kochsalzkristall besteht aus sehr vielen Natrium- und Chloridionen in regelmäßiger Anordnung; er ist ein **Ionenkristall**. Der Feinbau des Kristalls ist durch Untersuchungen mit Röntgenstrahlen erkannt worden. Die räumliche Anordnung der Ionen im Ionenkristall wird als **Ionengitter** bezeichnet. In Abbildung 24 ist das Ionengitter des Natriumchlorids dargestellt. Im Gitter des

Natriumchlorids ist jedes Ion im kürzesten Abstand von $d = 0{,}28$ nm[1] von sechs entgegengesetzt geladenen Ionen umgeben (siehe z. B. das zentrale Chloridion im Mittelpunkt des Würfels). Der kürzeste Abstand der Mittelpunkte zweier benachbarter Ionen heißt **Gitterkonstante**. Sie ist gleich der Summe der Radien eines Natrium- und eines Chloridions, die zu 0,1 nm beziehungsweise 0,18 nm gefunden wurden. Wir können uns daher vorstellen, daß die Ionen im Kristall einander berühren (Abb. 25). Der Natriumchloridkristall kann durch einfaches Aneinanderlegen von **Elementarzellen** aufgebaut werden. Die Elementarzelle des Natriumchlorids (Abb. 26) ist ein Würfel mit einer Kantenlänge von 0,56 nm. Eine Ecke ist mit einem Natriumion besetzt. Auf den Mitten der drei Kanten, die von der Ecke ausgehen, befinden sich Chloridionen. Die Mittelpunkte der drei Quadrate, die in der Ecke zusammenstoßen, sind mit Natriumionen besetzt. Im Mittelpunkt des Würfels befindet sich ein Chloridion. Die Elementarzelle des Natriumchlorids enthält also acht Ionen, vier positive Natrium- und vier negative Chloridionen. Diese acht Ionen gehören zugleich verschiedenen Elementarzellen des Natriumchlorids an.

Das Ionengitter des Natriumchlorids ist durch die Würfelform der Elementarzelle sowie die Anzahl und Anordnung der Ionen in ihr gekennzeichnet. Ionengitter, die durch dieselbe Elementarzelle charakterisiert sind, faßt man zu einem **Gittertyp** zusammen.

Den Gittertyp Natriumchlorid haben zum Beispiel Lithiumchlorid, Kaliumchlorid, Rubidiumchlorid, Magnesiumoxid und Kalziumoxid. Der Feinbau des Natriumchloridkristalls spiegelt sich in der sichtbaren Kristallform wider: Kochsalz kristallisiert in farblosen Würfeln. Aus der Struktur des Ionengitters kann die mehr oder weniger leichte Spaltbarkeit eines größeren Kochsalzkristalls erklärt werden.

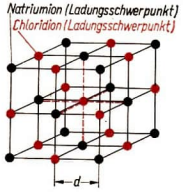


Abb. 24 Ionengitter des Natriumchlorids

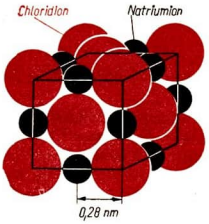


Abb. 25 Packung der Ionen im Ionengitter des Natriumchlorids

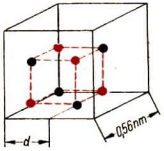


Abb. 26 Elementarzelle des Natriumchlorids

Ein Ionenkristall baut sich aus positiven und negativen Ionen in regelmäßiger Anordnung auf (Ionengitter). Das Ionengitter (Gittertyp) kann durch eine Elementarzelle charakterisiert werden. Der kürzeste Abstand zweier Ionen im Ionengitter heißt Gitterkonstante.

4. Ionenwertigkeit. Zwischen der Ionenwertigkeit in Verbindungen aus zwei Elementen und der Anzahl der Außenelektronen besteht ein unmittelbarer Zusammenhang.

[1] 1 nm = 1 Nanometer = 10^{-9} m. 0,1 nm steht für die nicht mehr zulässige Einheit 1 Å (Angström-Einheit = 10^{-8} cm).

Im Natriumoxid Na_2O und Magnesiumoxid MgO zum Beispiel sind die Metalle positiv ein- beziehungsweise zweiwertig. Die entsprechenden Metallatome geben bei der Ionenbildung ein beziehungsweise zwei Elektronen ab. Wir erkennen, daß die Ionenwertigkeit der Metalle zahlenmäßig gleich der Zahl der Elektronen ist, die sie bei der Ionenbildung abgeben.
Bei elektrisch negativ geladenen Ionen entspricht die Ionenwertigkeit der Zahl der bei der Ionenbildung aufgenommenen Elektronen. Im Natriumchlorid zum Beispiel ist Chlor negativ einwertig, weil es ein Elektron aufgenommen hat. Ähnlich läßt sich die negative Zweiwertigkeit des Sauerstoffs in den Metalloxiden deuten.
Die Ionenwertigkeit der Elemente stimmt in den ersten Hauptgruppen des Periodensystems mit der Nummer der Hauptgruppe zahlenmäßig überein, in der VI. und VII. Hauptgruppe entspricht sie der Differenz zwischen der Gruppennummer und acht.

In Ionenverbindungen aus zwei Elementen ist die Ionenwertigkeit der Elemente zahlenmäßig gleich der Anzahl der abgegebenen beziehungsweise aufgenommenen Elektronen.

Atombindung

1. Bindung gleichartiger Atome. Gasförmiges Chlor besteht aus zweiatomigen Molekülen. Die beiden Chloratome können ihre Edelgasschalen nicht durch Elektronenaustausch bilden, wie wir ihn bei der Entstehung eines Natriumchloridmoleküls kennenlernten. Nähere Untersuchungen haben ergeben, daß die beiden Atome im Chlormolekül durch ein **gemeinsames Elektronenpaar** gebunden werden. Jedes der sich verbindenden Chloratome steuert ein Elektron bei (Abb. 27). Das bindende Elektronenpaar gehört sowohl dem einen als auch dem anderen Chloratom an. Jedes der beiden Atome im Chlormolekül hat dadurch die stabile Achterschale des Edelgases Argon.
Die beschriebene Bindung ist die **Atombindung (Elektronenpaarbindung)**. Reine Atombindung liegt außer in den Molekülen der Halogene auch in anderen, zum Bei-

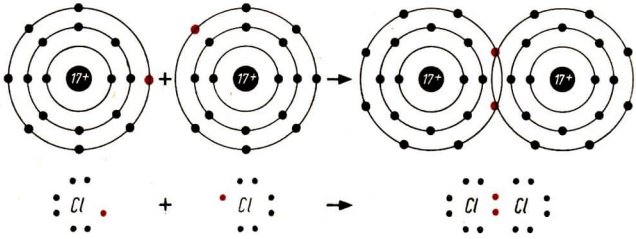


Abb. 27 Entstehung einer Atombindung

spiel in denen des Wasserstoffs sowie zwischen den Kohlenstoffatomen im Diamant, vor. Abbildung 28 gibt die Atombindungen zwischen den Kohlenstoffatomen im Diamant in ebener Darstellung wieder.

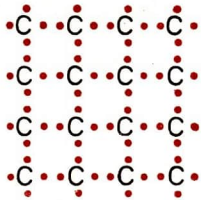


Abb. 28 Ebene Darstellung der Verbindung von Kohlenstoffatomen im Diamant

● *Geben Sie die Bildung eines Brommoleküls mit Hilfe der Elektronenschreibweise an!*

Zwischen zwei gleichartigen Atomen kann auch mehr als ein bindendes Elektronenpaar auftreten. Im Stickstoffmolekül N_2 zum Beispiel sind die Stickstoffatome durch drei gemeinsame Elektronenpaare verbunden. Dadurch erreicht jedes Stickstoffatom ein Oktett:

$$:N:::N:$$

2. Bindung verschiedenartiger Atome. Im Chlorwasserstoffmolekül sind ein Chloratom und ein Wasserstoffatom miteinander verbunden. Durch das Valenzelektron des Wasserstoffatoms erhält das Chloratom ein Elektronenoktett, es bildet sich eine Elektronenpaarbindung aus, und Wasserstoff erhält so ebenfalls eine Edelgasschale:

$$H\cdot + \cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}: \rightarrow H:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:$$

● *Geben Sie den Aufbau eines Moleküls Bromwasserstoff an!*

In einem Molekül, das aus verschiedenartigen Atomen besteht, können auch mehrere Atombindungen vorhanden sein. Das Wassermolekül ist dafür ein Beispiel. Einem Sauerstoffatom fehlen zwei Elektronen zum Oktett; durch Atombindung mit zwei Wasserstoffatomen kann hier der Oktettregel genügt werden:

$$\begin{matrix} H \\ \vdots \\ :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}: \\ \vdots \\ H \end{matrix}$$

● *Wieviel Elektronenpaare liegen im Methanmolekül CH_4 vor?*

▶ **Die Atombindung wird durch gemeinsame Elektronenpaare bewirkt. Sie kann sowohl zwischen gleichartigen als auch zwischen verschiedenartigen Atomen auftreten. Atombindung liegt hauptsächlich in Verbindungen von Nichtmetallen vor.**

3. Bindungswertigkeit. Die Wertigkeit der Elemente in Atomverbindungen beruht im Unterschied zur Ionenwertigkeit auf gemeinsame Elektronenpaare und wird **Bindungswertigkeit** genannt. Im Wassermolekül sind die Wasserstoffatome mit je einer Atombindung an ein Sauerstoffatom gebunden, und das Sauerstoffatom hat seinerseits zwei Elektronenpaare mit den Wasserstoffatomen gemeinsam. Im Wasser kommt daher dem Wasserstoff die Bindungswertigkeit 1 und dem Sauerstoff die Bindungswertigkeit 2 zu. Sie ist in dieser Verbindung und in vielen anderen Atomverbindungen der stöchiometrischen Wertigkeit zahlenmäßig gleich.

▶ **Die Bindungswertigkeit ist den Atombindungen eines Elementes zahlengleich.**

Übergänge zwischen Atombindung und Ionenbeziehung

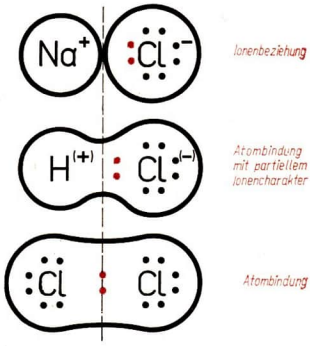


Abb. 29 Übergang von der Atombindung zur Ionenbeziehung

Wir veranschaulichen uns den Übergang von der Ionenbeziehung zur Atombindung am Beispiel des Chlorwasserstoffs. Im Chlormolekül sind zwei gleichartige Nichtmetallatome miteinander verbunden. Das bindende Elektronenpaar gehört beiden Atomen in gleicher Weise an. Dagegen sind im Chlorwasserstoff die beiden Atome gegenüber dem bindenden Elektronenpaar nicht gleich wirksam. Im Molekül dieser Verbindung ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des bindenden Elektronenpaars beim Chloratom größer (Abb. 29). Die chemische Bindung im Chlorwasserstoffmolekül hat dadurch bereits in geringem Maße Ionencharakter, denn das Wasserstoff- und Chloratom erhalten schwache, gegensätzliche elektrische Ladung. Wir sprechen in diesem Fall von einer **Atombindung mit partiellem Ionencharakter.** Andererseits sind Wasserstoff und Chlor nicht so gegensätzlich wie Natrium und Chlor im Natriumchlorid, wo das Valenzelektron vollständig vom Natrium- zum Chloratom übergeht.

Zwischen Atombindung und Ionenbeziehung gibt es Übergänge. Ein Beispiel dafür ist die Atombindung mit partiellem Ionencharakter im Chlorwasserstoffmolekül.

Metallische Bindung

Metallatome haben so wenig Valenzelektronen, daß durch Atombindungen zwischen zwei Atomen der Oktettregel nicht genügt werden kann. In den Metallen wird die Oktettregel auf andere Weise erfüllt. Als Beispiel betrachten wir die Bindung im metallischen Natrium. Hier ist jedes Natriumatom von mehreren Nachbarn umgeben. Nach neueren Vorstellungen enthält das Metall neben neutralen Atomen ionisierte Atome, das heißt, ein Teil der Valenzelektronen ist abgespalten. Dabei findet ein dauernder Austausch von Elektronen statt. Eine Anzahl Elektronen befindet sich ständig im freien Zustand, das heißt, sie gehören in dem betreffenden Augenblick keinem bestimmten Atom an (Abb. 30).

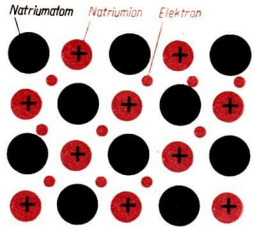


Abb. 30 Metallische Bindung

Das Prinzip der **metallischen Bindung** besteht in der elektrostatischen Anziehung zwischen positiven Metallionen und freien Elektronen. Die freien Elektronen sind leicht beweglich. Damit hängt die hohe elektrische Leitfähigkeit der Metalle zusammen. Ähnlich wie beim Natrium beschrieben, sind auch andere Metalle aufgebaut.

Die metallische Bindung wird durch elektrostatische Anziehungen zwischen positiven Metallionen und freien Elektronen bewirkt.

Zur Bedeutung der chemischen Bindung

In der modernen Chemie hat die chemische Bindung große Bedeutung. Mit Hilfe der chemischen Bindung können sowohl physikalische Eigenschaften, wie zum Beispiel Härte und Schmelztemperatur, als auch das chemische Verhalten der Stoffe erklärt werden. Chemische Reaktionen sind dadurch gekennzeichnet, daß chemische Bindungen gelöst und andere gebildet werden. Dabei ändert sich die Verteilung der Valenzelektronen; sie werden umgruppiert.

Unter einer chemischen Reaktion versteht man die Änderung in der Verteilung der Valenzelektronen und damit den Umbau der betreffenden Bindung.

An der Entwicklung der Theorie der chemischen Bindung hat der amerikanische Chemiker Linus Pauling großen Anteil (Abb. 31).

Linus Pauling ist nicht nur ein bedeutender Wissenschaftler, sondern auch ein aufrechter Kämpfer für Frieden und Fortschritt. Er wehrt sich dagegen, daß die Ergebnisse der modernen Naturwissenschaften mißbraucht werden.

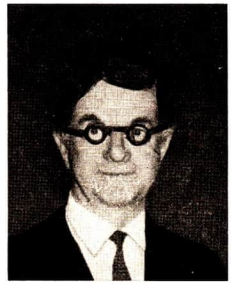


Abb. 31 Linus Pauling

Redoxvorgang

Wir haben bisher eine Anzahl chemischer Reaktionen kennengelernt, bei denen gleichzeitig eine Oxydation und eine Reduktion abliefen. Der Gesamtvorgang heißt kurz **Redoxvorgang**.

- *Geben Sie die chemischen Gleichungen für einige Ihnen bekannte Redoxvorgänge an! Erläutern Sie, was Sie bis jetzt unter Oxydation und Reduktion verstehen! Erklären Sie den Begriff Reduktionsmittel!*

Wir beschäftigen uns im folgenden mit dem Redoxvorgang genauer und wenden dabei unsere Kenntnisse über Atombau und chemische Bindung an.

Die Umsetzung von Zinkoxid mit Magnesium ist uns als Redoxvorgang bekannt:

$$\overset{\text{Reduktionsvorgang}}{\overbrace{}}\quad \underset{\text{Oxydationsvorgang}}{\underbrace{}}$$

$$ZnO + Mg \rightarrow Zn + MgO \qquad (1)$$

Zinkoxid wird reduziert, Magnesium oxydiert.
Betrachtet man eine chemische Verbindung in jedem Fall als Ionenverbindung, so kann man den darin enthaltenen Elementen eine Ladung zuschreiben. Sie wird **Oxydationsstufe** genannt und durch die **Oxydationszahl** gekennzeichnet. Die Oxydationszahl wird als arabische Ziffer mit positivem oder negativem Vorzeichen über das Elementsymbol geschrieben. Der metallische beziehungsweise nichtmetallische Charakter der Elemente gibt einen Anhaltspunkt für die Zuordnung der Oxydationsstufe. Es wird angenommen, daß das metallischere Element einer Verbindung positiv, das nichtmetallischere negativ geladen ist. Die Größe der Oxydationszahl ergibt sich aus der Anzahl der abgegebenen beziehungsweise aufgenommenen Elektronen. Atome erhalten die Oxydationszahl ± 0.

Die Kennzeichnung der Oxydationsstufen ist in der Chemie ein Hilfsmittel, mit dem man Redoxreaktionen beschreiben kann. Wir wenden es auf die Gleichung (1) an:

$$\overset{+2\,-2}{Zn\ O} + \overset{\pm 0}{Mg} \rightarrow \overset{+2\,-2}{Mg\ O} + \overset{\pm 0}{Zn} \qquad (2)$$

Wir entnehmen aus Gleichung (2), daß sich bei diesem Redoxvorgang die Oxydationsstufen von Zink und Magnesium ändern, die von Sauerstoff bleibt gleich. Die Ursachen dafür sind in der Elektronenaufnahme beziehungsweise Elektronenabgabe zu suchen. Magnesium wird oxydiert. Das Magnesiumatom gibt dabei zwei Elektronen ab und geht in das zweifach positiv geladene Magnesiumion über. Die zwei Elektronen werden von dem zweifach positiv geladenen Zinkion aufgenommen, das dadurch in das Zinkatom übergeht. Das ist der Reduktionsvorgang.

Oxydation $$Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e^- \qquad (3a)$$

Reduktion $$2e^- + Zn^{2+} \rightarrow Zn \qquad (3b)$$

Der Redoxvorgang ist also durch Elektronenübergang von einem Atom zu einem anderen gekennzeichnet. Die **Oxydation** ergibt sich als ein Vorgang, bei dem Elektronen abgegeben werden. Zink ist in unserem Beispiel ein **Oxydationsmittel**. Bei der **Reduktion** werden dagegen Elektronen aufgenommen. Magnesium ist im betrachteten Beispiel **Reduktionsmittel**.

● *Vergleichen Sie diese Definitionen vom Oxydations- und Reduktionsvorgang mit den Ihnen bisher geläufigen!*

Wir betrachten als weiteres Beispiel die Reaktion von Zink mit Chlorwasserstoff und vermerken in der entsprechenden chemischen Gleichung die Oxydationsstufen:

$$\overset{\pm 0}{Zn} + 2\,\overset{+1}{H}\,\overset{-1}{Cl} \rightarrow \overset{+2}{Zn}\,\overset{2\cdot(-1)}{Cl_2} + \overset{\pm 0}{H_2}. \qquad (4)$$

● *Welches Element wird oxydiert, welches reduziert? Welcher Stoff ist das Oxydationsmittel, welcher das Reduktionsmittel? Vergleichen Sie mit dem in Gleichung (2) formulierten Redoxvorgang!*

Wir erkennen, daß Sauerstoff ein Oxydationsmittel unter vielen anderen ist. Der Begriff Oxydation ist also nicht allein mit dem Sauerstoff verbunden. Eine notwendige Bedingung für das Ablaufen eines Redoxvorganges ist die Anwesenheit von Stoffen, von denen einer Elektronen aufnehmen und der andere abgeben kann.
Bei der Aufstellung einer **Redoxgleichung** ist zu berücksichtigen, daß die Zahl der abgegebenen Elektronen gleich der Zahl der aufgenommenen ist. Im letzten Beispiel gibt ein Zinkatom 2 Elektronen ab; diese werden von 2 Wasserstoffionen aufgenommen. Das Zinkatom hat die Oxydationsstufe ± 0, das Zinkion hat die Oxydationsstufe $+2$. Man sagt, bei der Umsetzung von Zink mit Chlorwasserstoff erhöht sich die Oxydationsstufe des Zinks um 2, während sich die des Wasserstoffs um 1 erniedrigt. Bei Redoxreaktionen ändern sich also die Oxydationsstufen der Oxydations- und Reduktionsmittel.

● *Nennen Sie Beispiele für Reaktionen, bei denen sich die Oxydationsstufe nicht ändert!*

Umsetzungen zwischen Halogeniden und Halogenen sind ebenfalls Beispiele für Redoxvorgänge.

7

Wir schütteln eine Lösung von Natriumbromid mit einigen Tropfen Kohlendisulfid. Dann leiten wir in die Lösung kurze Zeit Chlor ein und schütteln um.
Was beobachten Sie?

8

Versuch 7 wird mit verdünnter Kaliumjodidlösung durchgeführt.
Was beobachten Sie?

9

Wir setzen zu Kaliumjodidlösung verdünntes Bromwasser und schütteln mit Kohlendisulfid.

● *Stellen Sie die Reaktionsgleichungen für die Vorgänge bei Versuch 7 bis 9 auf!*

Wir gehen auf die Vorgänge bei Versuch 7 näher ein. Die Ionengleichung lautet:

$$2\,Na^+ + 2\,Br^- + Cl_2 \rightarrow 2\,Na^+ + 2\,Cl^- + Br_2, \qquad (5)$$

vereinfacht

$$2\,Br^- + Cl_2 \rightarrow 2\,Cl^- + Br_2. \qquad (6)$$

Bromidionen gehen dabei unter Elektronenabgabe in Bromatome über; während je ein Elektron auf je ein Chloratom übergeht, das dadurch zum Chloridion wird.

● *Geben Sie in Gleichung (6) die Oxydationsstufen an! Erklären Sie an Hand der Vorgänge bei Versuch 7 bis 9 das Wesen der Oxydation und Reduktion, und erläutern Sie die Begriffe Reduktionsmittel und Oxydationsmittel!*

Redoxreaktionen sind Vorgänge, bei denen Elektronenaustausch stattfindet. Dabei ändern sich die Oxydationsstufen der an der Reaktion beteiligten Elemente. Reduktionsmittel geben Elektronen ab, Oxydationsmittel nehmen Elektronen auf. Bei einer Oxydation werden Elektronen abgegeben, bei einer Reduktion werden sie aufgenommen.

Wiederholungsfragen und Aufgaben

1. Erläutern Sie an Hand von Zeichnungen die Ionenbildung bei folgenden Elementen: a) Kalium, b) Aluminium, c) Brom, d) Schwefel!
2. Stellen Sie die Bildung folgender Moleküle mit Hilfe des RUTHERFORD-BOHRschen Atommodells und in Elektronenschreibweise dar! a) Lithiumfluorid, b) Magnesiumoxid, c) Kalziumchlorid.
3. Die elektrischen Anziehungskräfte eines Ions wirken allseitig und sind nicht gerichtet. Zeigen Sie, wie sich an ein Natriumchloridmolekül weitere Natrium- und Chloridionen anlagern können, und erläutern Sie so den Aufbau des Ionenkristalls in ebener Darstellung!
4. Beschreiben Sie den Bau des Natriumchloridkristalls unter Verwendung der in der Lehre vom Feinbau der Kristalle gebrauchten Begriffe!
5. Stellen Sie die Bildung folgender Moleküle mit Hilfe des RUTHERFORD-BOHRschen Atommodells und in Elektronenschreibweise dar! a) Fluor, b) Wasserstoff, c) Schwefelwasserstoff, d) Kohlendioxid.
6. Welche chemische Bindung liegt in folgenden Stoffen vor: a) Natriumhydroxid, b) Jod, c) Kalium, d) Kalzium, e) Kalziumoxid, f) Sauerstoff, g) Bromwasserstoff, h) Aluminium, i) Magnesiumchlorid?
   Schreiben Sie, soweit möglich, die Elektronenformeln auf!
7. Bei der Bildung von Kochsalz aus den Elementen wechselt die Bindungsart. Welche chemische Bindung liegt in den Ausgangsstoffen, welche im Reaktionsprodukt vor?
8. Wodurch sind Redoxvorgänge gekennzeichnet? — Zeigen Sie, daß die folgenden Reaktionen Redoxvorgänge sind! Welcher Stoff ist Oxydationsmittel, welcher Reduktionsmittel? Wie ändert sich die Oxydationsstufe?
   a) $Zn + CuSO_4 \rightarrow ZnSO_4 + Cu$
   b) $2\,Mg + O_2 \rightarrow 2\,MgO$
   c) $Fe + S \rightarrow FeS$
   d) $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2\,HCl$
9. Welche von den nachstehenden Reaktionen sind Redoxvorgänge? Schreiben Sie diese sowohl als Elektronengleichungen als auch als Redoxgleichungen mit Oxydationszahlen!
   a) $2\,HgO \rightarrow 2\,Hg + O_2$
   b) $H_2O + Zn \rightarrow H_2 + ZnO$
   c) $SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$
   d) $NaOH + HCl \rightarrow H_2O + NaCl$
   e) $2\,FeCl_3 + Fe \rightarrow 3\,FeCl_2$
   f) $CO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$
   g) $CaCl_2 + 2\,AgNO_3 \rightarrow 2\,AgCl + Ca(NO_3)_2$
   h) $Mg + H_2SO_4 \rightarrow MgSO_4 + H_2$
10. Erklären Sie am Beispiel der Elektrolyse von Salzsäure, daß die Anode oxydierend, die Katode reduzierend wirkt!

4. KAPITEL

Einige Metalle der Hauptgruppen I bis IV

Die Flugzeuge haben im modernen Verkehrswesen, in der Land- und Forstwirtschaft und auf anderen Gebieten große Bedeutung erlangt. Vielfältig sind die Einrichtungen in einem Flugzeug, vielfältig sind auch die Materialien, die bei seinem Bau verwendet werden. Zur Herstellung vieler Teile eines modernen Flugzeugtyps werden verschiedenartigste Metalle verwendet, unter denen besonders das Aluminium zu nennen ist. Auch solche Elemente wie Magnesium, Germanium und Zinn spielen beim Flugzeugbau eine Rolle. Die genannten Metalle gehören zusammen mit weiteren zu den Hauptgruppen des Periodensystems. Wir beschäftigen uns nun unter anderem mit Eigenschaften, Verwendung und Verbindungen einiger Metalle der Hauptgruppen. Dabei wenden wir unser Wissen über das Periodensystem, den Atombau und die chemische Bindung an.



Alkalimetalle

1. Gruppe der Alkalimetalle. Die Alkalimetalle bilden die I. Hauptgruppe im Periodensystem der Elemente. Mit jedem Alkalimetall beginnt immer eine neue Periode und der Aufbau einer neuen Elektronenschale.

● *Stellen Sie für die Alkalimetalle die Verteilung der Elektronen auf die einzelnen Schalen in einer Tabelle zusammen!*
Was ist diesen Elektronenhüllen gemeinsam?

Die Alkalimetalle haben relativ große Atomradien (Tab. 12).

Tabelle 12 Atom- und Ionenradien der Alkalimetalle

Ordnungszahl	3	11	19	37	55
Element	Lithium	Natrium	Kalium	Rubidium	Zäsium
Atomgewicht	6,94	22,99	39,10	85,48	132,91
Atomradius in nm	0,16	0,19	0,23	0,24	0,26
Ionenradius in nm	0,08	0,1	0,13	0,15	0,17

● *Wie ändern sich Atomradius und Atomgewicht der Alkalimetalle mit steigender Ordnungszahl?*
Zeichnen Sie die Atome der Alkalimetalle als Kreise und vergleichen Sie (Maßstab: 0,1 nm ≙ 1 cm)!

Wegen des großen Atomradius ist die Wirkung des positiven Atomkerns nach außen gering. Da sich ferner von jedem Atom nur ein Valenzelektron an der chemischen Bindung beteiligt, ist die metallische Bindung bei den Elementen der I. Hauptgruppe nur wenig fest. Die Elektronen sind in den Alkalimetallen recht locker gebunden. Auf die leicht beweglichen Valenzelektronen ist die gute elektrische Leitfähigkeit der Alkalimetalle zurückzuführen.
Aus dem Atombau lassen sich einige Eigenschaften der Alkalimetalle erklären. Die Alkalimetalle haben geringe Dichte, niedrige Schmelz- und Siedetemperaturen und geringe Härte. Mit zunehmender Atomgröße nehmen Schmelz- und Siedetemperaturen sowie die Härte in der Reihe Lithium bis Zäsium ab (Tab. 1, Seite 10). Zäsium ist weich wie Wachs.
Aus dem Bau der äußeren Elektronenschale können chemische Eigenschaften der Alkalimetalle vorausgesagt werden. Diese Elemente geben ihr einziges Valenzelektron leicht ab und bilden einwertige positive Ionen, deren Radius wesentlich kleiner als der Atomradius ist (Tab. 12). Die Alkalimetalle sind Elektronenspender; bei Redoxvorgängen sind sie starke Reduktionsmittel. Zäsium zeichnet sich ebenso wie Rubidium infolge seines großen Atomradius durch besonders großes Elektronenabgabevermögen aus.

● *Beschreiben Sie den Elektronenaustausch bei der Reaktion der Alkalimetalle mit Schwefel und bei ihrer Einwirkung auf Wasser!*
Vergleichen Sie die Reaktionsfähigkeit der einzelnen Alkalimetalle bei der Einwirkung auf Wasser! Welchen Zusammenhang erkennen Sie zwischen der Reaktionsfähigkeit und der Atomgröße in der Reihe Lithium bis Zäsium?
Vergleichen Sie in dieser Reihe Elektronenabgabevermögen und Atomradien!

Der Metallcharakter ist bei den Alkalimetallen stark ausgeprägt. Die Ionen der Metalle der ersten Hauptgruppe sind stets positiv einwertig.

● *Geben Sie dafür eine Erklärung!*
Nennen Sie die Hydroxide der Alkalimetalle und geben Sie ihre Eigenschaften und ihre Formeln an!

Das chemische Verhalten der Alkalimetallhydroxide läßt sich aus dem Atombau und der chemischen Bindung ableiten. In den Alkalimetallhydroxiden liegt zwischen dem Alkalimetall und Sauerstoff Ionenbeziehung, zwischen Sauerstoff und Wasserstoff Atombindung vor. Da die Atome der Elemente in der ersten Hauptgruppe bei kleiner Kernladung einen großen Atomradius besitzen, ist die Anziehungskraft zwischen dem Metall und Sauerstoff klein. Bei der elektrolytischen Dissoziation spalten sich daher die Alkalimetallhydroxide leicht in Alkalimetall- und Hydroxidionen (Abb. 32). Daraus folgt, daß diese Hydroxide starke Basen sind. Bei konstanter Ladung der Ionen nimmt ihr Radius in der Gruppe der Alkalimetalle zu und die basischen Eigenschaften verstärken sich in der Reihe Lithium bis Zäsium.

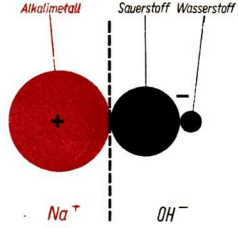


Abb. 32 Dissoziation der Alkalimetallhydroxide

● *Nennen Sie Salze der Alkalimetalle und geben Sie ihre Eigenschaften und Formeln an!*

Die Salze der Alkalimetalle sind Ionenverbindungen; zwischen Alkalimetallion und Säurerestanion liegt Ionenbeziehung vor. Alkalimetallsalze sind in Wasser stark dissoziiert.

● *Nennen Sie Merkmale der Alkalimetalle!*

2. Nachweis der Alkalimetalle. Kaliumionen können durch **Fällung** mit Perchlorationen ClO_4^- nachgewiesen werden. Die Reaktion beruht darauf, daß **Kaliumperchlorat $KClO_4$** in der Kälte relativ schwer löslich ist.

10
Zu einer verdünnten Kaliumchloridlösung werden einige Tropfen Perchlorsäure gegeben. Anschließend wird gekühlt.

● *Beachten Sie auch Versuch S 6!*
Was beobachten Sie?
Geben Sie die Reaktionsgleichung an!

11

In die nichtleuchtende Gasflamme bringen wir mit Hilfe ausgeglühter Magnesiastäbchen nacheinander kleine Mengen Natriumsulfat, Natriumchlorid, Kaliumsulfat und Kaliumchlorid.

Beachten Sie auch Versuch S 5!
Was beobachten Sie?

Die Alkalimetalle und ihre flüchtigen Verbindungen färben die nichtleuchtende Flamme des Brenners charakteristisch: Lithium karminrot, Natrium gelb, Kalium fahllila, Rubidium violett und Zäsium blau. Die **Flammenfärbung** hängt nicht von den in den Salzen enthaltenen Säureresten ab, sondern von den Alkalimetallionen. Sie kann deshalb zum Nachweis der Alkalimetalle dienen.

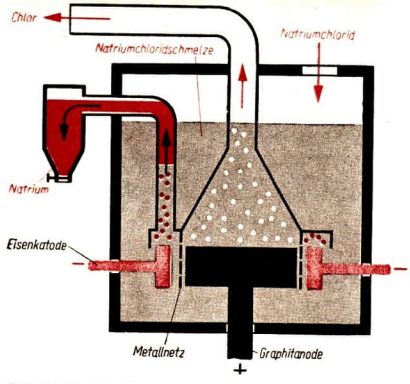


Abb. 33 Downszelle zur Herstellung von Natrium

Alkalimetallionen können durch Flammenfärbung nachgewiesen werden.

3. Herstellung von Natrium. Natrium wird industriell durch Elektrolyse einer Schmelze von Natriumchlorid zum Beispiel in einer **Downszelle** hergestellt (Abb. 33). Ein Stahlkessel mit Schamottefutter nimmt die Schmelze auf. Die Graphitanode wird von einer zylindrischen Eisenkatode umgeben. An der Katode wird das Natrium als Metall abgeschieden, an der Anode entsteht Chlor. Ein Metallnetz trennt den Katodenraum vom Anodenraum und verhindert, daß sich die Elektrolysenprodukte vereinigen.
Das metallische Natrium sammelt sich im oberen Teil des ringförmigen Katodenraumes über der Schmelze, da es eine kleinere Dichte als die Schmelze hat. Durch ein Steigrohr wird das flüssige Metall einem Sammelgefäß zugeführt. Das von der Anode aufsteigende Chlor wird mit Hilfe eines Rohres aus der Downszelle abgeleitet.
An den Elektroden spielen sich die folgenden Vorgänge ab:

Katode $Na^+ + e^- \rightarrow Na$

Anode $Cl^- \rightarrow Cl + e^-$

$2\,Cl \rightarrow Cl_2$

Erklären Sie die Konstruktion der Downszelle aus den Eigenschaften der Reaktionsteilnehmer und den Vorgängen bei der Elektrolyse!

Natrium stellt man durch Elektrolyse geschmolzenen Natriumchlorids her. An der Katode entsteht Natrium, an der Anode Chlor.

4. Herstellung von Natronlauge. Natronlauge wird durch Elektrolyse konzentrierter Natriumchloridlösung hergestellt.
Elektrolysiert man Natriumchloridlösung unter Verwendung von Graphitelektroden, so entstehen an der Katode Natronlauge und Wasserstoff, an der Anode Chlor.

● *Erklären Sie die elektrochemischen Vorgänge, die bei der Elektrolyse von Natriumchloridlösung ablaufen!*

Die Umsetzung von Chlor mit Natronlauge kann durch eine poröse Wand, die Anoden- und Katodenraum voneinander trennt, verhindert werden. Diese Art der chemisch-technischen Herstellung von Natronlauge heißt **Diaphragmaverfahren**[1]. Beim Diaphragmaverfahren entsteht an der Katode Natronlauge, die jedoch durch Natriumchloridlösung verunreinigt ist. Reine Natronlauge wird großtechnisch mittels des **Quecksilberverfahrens** hergestellt. Bei diesem Verfahren wird Natrium an einer Quecksilberkatode abgeschieden. Es bildet sich **Natrium-Amalgam**, eine Natrium-Quecksilber-Legierung. Das Natrium-Amalgam wird in einem von der **Elektrolysezelle** getrennten Raum, der **Zersetzerzelle**, durch Wasser zersetzt. Dabei reagiert das Natrium mit dem Wasser unter Bildung von Wasserstoff und chemisch reiner Natronlauge. Die chemischen Vorgänge beim Quecksilberverfahren können wie folgt erklärt werden:

a) Elektrolysezelle:

Katode $Na^+ + e^- \rightarrow Na$

$Na + Hg \rightarrow Na\text{-Amalgam}$

Anode $Cl^- \rightarrow Cl + e^-$

$2\,Cl \rightarrow Cl_2,$

b) Zersetzerzelle:

$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$

$Na + H^+ \rightarrow Na^+ + H$

(im Amalgam)

$2\,H \rightarrow H_2.$

[1] dia (griechisch) = durch;
phrassein (griechisch) = umzäunen

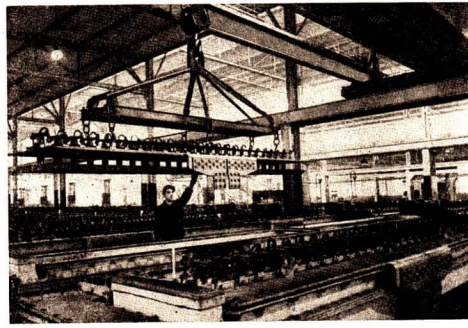


Abb. 34 Elektrolyseanlage nach dem Quecksilberverfahren im VEB Elektrochemisches Kombinat Bitterfeld

Natronlauge wird in unserer Republik zum Beispiel im VEB Elektrochemisches Kombinat Bitterfeld nach dem Diaphragmaverfahren und nach dem Quecksilberverfahren erzeugt (Abb. 34).

● *Geben Sie einen Überblick über die großtechnische Herstellung der Natronlauge nach dem Quecksilberverfahren!*
Erläutern Sie die wirtschaftliche Bedeutung von Ätznatron und Chlor!

▶ **Die Elektrolyse von Natriumchloridlösung führt zu den Reaktionsprodukten Natronlauge, Chlor und Wasserstoff. Der Vorgang wird großtechnisch im Diaphragma- und im Quecksilberverfahren angewendet.**

5. Sodaherstellung. Die Verbindung Natriumkarbonat ist uns unter der Bezeichnung Soda bekannt.

● *Geben Sie die Formel für Natriumkarbonat an! Welche Ionen sind im Molekül Natriumkarbonat enthalten?*

a) Chemische Grundlagen. Als Rohstoffe für die Sodaherstellung dienen Steinsalz (Natriumchlorid) und Kalkstein (Kalziumkarbonat).

● *Erklären Sie, weshalb diese Stoffe für die Sodaherstellung als geeignet erscheinen!*

Natriumkarbonat kann jedoch nicht auf direktem Wege durch Reaktion von Natriumchlorid mit Kalziumkarbonat hergestellt werden. Ein Grund dafür liegt in der außerordentlich geringen Löslichkeit von Kalziumkarbonat in Wasser. Man verwirklicht diese Reaktion auf indirektem Wege, zum Beispiel mittels des **Ammoniak-Soda-Verfahrens**, bei dem **Ammoniak NH_3** eine Mittlerrolle spielt. Beim Ammoniak-Soda-Verfahren wird zunächst Kalkstein gebrannt.

● *Geben Sie die chemische Gleichung für das Kalkbrennen an!* (1)

Das entstandene Kohlendioxid leitet man zusammen mit Ammoniak in Natriumchloridlösung ein.

12

Natriumchlorid wird in konzentrierter Ammoniaklösung bis zur Sättigung gelöst. Durch diese Lösung leiten wir einen kräftigen Kohlendioxidstrom (Abbildung 35), bis sich ein Niederschlag bildet. Er wird durch Filtrieren von der Flüssigkeit getrennt und dann getrocknet.

● *Stellen Sie Soda entsprechend der Anleitung zu Versuch S 4 dar!*

In wäßriger Lösung reagiert Natriumchlorid mit Kohlendioxid und Ammoniak. Es entstehen **Natriumhydrogenkarbonat $NaHCO_3$**, das ausfällt, und **Ammoniumchloridlösung NH_4Cl:**

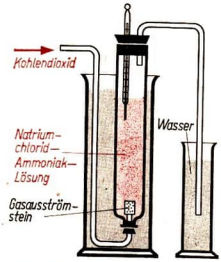


Abb. 35 Darstellung von Soda

$$H_2O + CO_2 + NH_3 + NaCl \rightarrow NaHCO_3\downarrow + NH_4Cl. \quad (2)$$

13

Das im Versuch 12 hergestellte Natriumhydrogenkarbonat wird erhitzt.

Natriumhydrogenkarbonat zersetzt sich beim Erhitzen. Es bilden sich Natriumkarbonat, Wasser und Kohlendioxid:

$$2\,NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O + CO_2. \quad (3)$$

- *Wie können bei Versuch 13 der entweichende Wasserdampf sowie das Kohlendioxid nachgewiesen werden?*

Ammoniak wird aus Ammoniumchloridlösung zurückgewonnen. Dazu dient die Umsetzung mit Kalziumhydroxid:

$$2\,NH_4Cl + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCl_2 + 2\,NH_3\uparrow + 2\,H_2O. \quad (4)$$

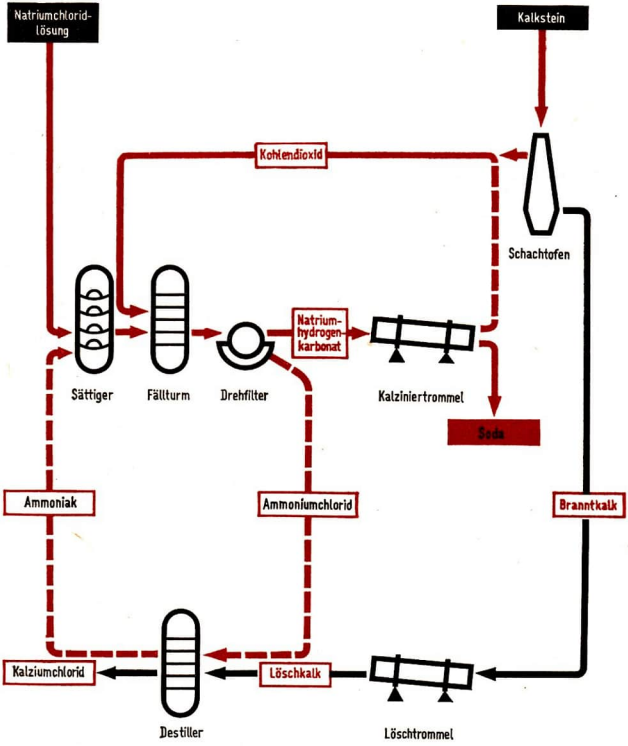
- *Aus welchen Ausgangsstoffen kann beim Ammoniak-Soda-Verfahren wirtschaftlich Kalziumhydroxid hergestellt werden? Geben Sie die entsprechende Reaktionsgleichung an!* (5) *Fassen Sie die Gleichungen 1 bis 5 nach Hinzufügen passender Koeffizienten durch Addition zusammen! Vergleichen Sie mit der denkbaren Herstellung von Natriumkarbonat auf direktem Wege!*

b) Technische Durchführung. Ein Überblick über die großtechnische Herstellung von Natriumkarbonat nach dem Ammoniak-Soda-Verfahren ist mit Abbildung 36 (Seite 58) gegeben.
Im **Sättiger** wird Natriumchloridlösung (Salzsole) mit Ammoniak gesättigt. Die Lösung kommt im **Fällturm** mit Kohlendioxid in Berührung, und Natriumhydrogenkarbonat fällt aus. Es wird mit einem Drehfilter von der Ammoniumchloridlösung getrennt. In der **Kalziniertrommel** wird das Natriumhydrogenkarbonat in Natriumkarbonat übergeführt. Das entstehende Kohlendioxid leitet man in den Fällturm zurück. In diesen Reaktionsapparat führt man auch das Kohlendioxid, das beim Brennen von Kalkstein im Schachtofen anfällt. Der entstandene Branntkalk wird in der Löschtrommel gelöscht. Der Löschkalk setzt sich dann im Destiller mit der Ammoniumchloridlösung um. Das entstandene Ammoniak wird dem Sättiger zugeleitet.

- *Stellen Sie eine tabellarische Übersicht über das Ammoniak-Soda-Verfahren nach folgenden Gesichtspunkten zusammen: Gliederung des Verfahrens in Teilabschnitte, Ausgangsstoffe, Reaktionsapparate, chemische Gleichungen, Reaktionsprodukte!*

c) Volkswirtschaftliche Bedeutung. Unsere Republik besitzt moderne und leistungsfähige Sodawerke. Die wichtigsten Betriebe sind der **VEB Sodawerke „Karl Marx" Bernburg** und der **VEB Sodawerke Staßfurt**.
Die Rohstoffe für das Ammoniak-Soda-Verfahren kommen in der Deutschen Demokratischen Republik in reichlichen Mengen vor. Vom Ammoniak braucht man nur so viel, daß die unvermeidlichen Verluste ersetzt werden. Das Verfahren liefert wasserfreie Soda (kalzinierte Soda). Durch Auflösen der Soda in Wasser und Kristalli-

Abb. 36
Sodaherstellung
Fließbild



sation erhält man daraus Kristallsoda $Na_2CO_3 \cdot 10\ H_2O$. Ihr Transport über größere Strecken ist wegen ihres hohen Wassergehaltes ökonomisch weniger günstig.

● *Wie groß ist der Wassergehalt der Kristallsoda in Prozent?*

Die Soda gehört zu den **anorganischen Grundchemikalien.** Sie wird zur Fabrikation von Glas und von Wasch- und Reinigungsmitteln gebraucht. Ferner dient sie als Ausgangsstoff für die Herstellung anderer Natriumsalze. Soda ist ein wichtiges Exportgut unserer Republik.

▶ **Soda (Natriumkarbonat) wird nach dem Ammoniak-Soda-Verfahren hergestellt. Natriumchlorid, Ammoniak, Kohlendioxid und Wasser werden dabei zu Natriumhydrogenkarbonat und Ammoniumchloridlösung umgesetzt. Durch Erhitzen von Natriumhydrogenkarbonat erhält man Soda. Ammoniak wird aus der Ammoniumchloridlösung zurückgewonnen.**

6. Alkalimetalle und Halogene. An Hand von Vergleichen zwischen Alkalimetallen und Halogenen lassen sich die wichtigsten Unterschiede zwischen Metallen und Nichtmetallen herausstellen.

● *Kennzeichnen Sie die Stellung der Alkalimetalle und die der Halogene im Periodensystem der Elemente in bezug auf das nächststehende Edelgas!*
Welcher Unterschied besteht im Bau der äußeren Elektronenschale zwischen Alkalimetallen und Halogenen? Welche Folgerungen ergeben sich daraus für die Art der chemischen Bindung zwischen gleichartigen Atomen bei den Alkalimetallen und bei den Halogenen?
Wie wird bei den Alkalimetallen die Oktettregel erfüllt, wie wird ihr bei den Halogenen genügt?

Die Alkalimetalle haben ein großes Bestreben zur Abgabe ihres Valenzelektrons, und die Halogene nehmen leicht ein Elektron in ihre Außenschale auf. Daher verbinden sich Elemente dieser beiden Hauptgruppen leicht miteinander, wobei Ionenverbindungen entstehen. Die chemische Bindung in den Alkalimetallhalogeniden ist für die Ionenbeziehung typisch.

Erdalkalimetalle

1. Gruppe der Erdalkalimetalle. Die Metalle der II. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente, die Erdalkalimetalle, besitzen ebenfalls gemeinsame Merkmale im Atombau.

● *Stellen Sie die Besetzung der Elektronenschalen bei den Erdalkalimetallen in einer Tabelle zusammen!*
Was ist den Elektronenstrukturen gemeinsam?
Vergleichen Sie die Kernladung der Erdalkalimetalle mit der der Alkalimetalle!

In Tabelle 13 sind Atom- und Ionenradien der Erdalkalimetalle zusammengestellt.

Tabelle 13 Atom- und Ionenradien der Erdalkalimetalle

Ordnungszahl	4	12	20	38	56
Element	Beryllium	Magnesium	Kalzium	Strontium	Barium
Atomgewicht	9,01	24,32	40,08	87,63	137,36
Atomradius in nm	0,11	0,16	0,20	0,21	0,22
Ionenradius in nm	0,03	0,08	0,11	0,13	0,14

● *Zeichnen Sie Atome und Ionen der Erdalkalimetalle als Kreise (Maßstab: 0,1 nm ≙ 2 cm). Vergleichen Sie mit der Ordnungszahl!*
Legen Sie eine grafische Darstellung über Atom- und Ionenradien in Abhängigkeit von der Ordnungszahl bei den Alkali- und Erdalkalimetallen an!
Vergleichen Sie die Atomradien der Erdalkalimetalle mit den Atomradien der Alkalimetalle in entsprechenden Perioden!

Die größere Kernladung zieht die Elektronenhülle der Erdalkalimetalle stärker als die der Alkalimetalle zusammen. Die metallische Bindung ist bei den Erdalkalimetallen fester als bei den Alkalimetallen. Diese größere Festigkeit erklärt sich aus der größeren Kernladung, dem kleineren Atomradius und den zwei Valenzelektronen, die an der chemischen Bindung beteiligt sind. Aus dem Atombau folgt, daß die Erdalkalimetalle größere Dichte und höhere Schmelz- und Siedetemperaturen als die Alkalimetalle haben.

● *Schätzen Sie, ausgehend vom Bau der äußeren Elektronenschale, das Bestreben der Erdalkalimetalle zur Elektronenaufnahme und Elektronenabgabe ein!*
Geben Sie die Ionenwertigkeit der Kationen von Erdalkalimetallen an!

Die Erdalkalimetalle haben gute elektrische Leitfähigkeit; diese ist auf die freien Valenzelektronen zurückzuführen.
Die Heftigkeiten der Reaktionen mit Wasser und Sauerstoff sind bei den Erdalkalimetallen geringer als bei den Alkalimetallen ausgeprägt.

● *Stellen Sie die Vorgänge bei der Reaktion von Magnesium und Kalzium mit Wasser in Elektronenschreibweise und als Redoxgleichung dar!*
Erläutern Sie das Verhalten der Erdalkalimetalle an der Luft und gegenüber Wasser mit Hilfe des Atombaues!

Anderen Stoffen gegenüber treten die Erdalkalimetalle häufig als Reduktionsmittel auf.

● *Geben Sie dafür eine Begründung!*

Die Oxide der Erdalkalimetalle vereinigen sich mit Wasser unter Bildung der entsprechenden Hydroxide.

14

Wir bringen Magnesiumoxid und Kalziumoxid in Wasser und prüfen die Lösungen mit Lackmuspapier.

● *Geben Sie die Reaktionsgleichungen an!*

Die Festigkeit der Bindung zwischen Metall und Sauerstoff ist bei den Hydroxiden der Erdalkalimetalle schon größer als bei den Alkalimetallhydroxiden. Dieser Unterschied beruht auf der größeren Kernladung der Metallatome sowie dem kleineren Radius der Kationen. Die Hydroxide der Erdalkalimetalle sind schwächere Basen als die der Alkalimetalle.
Magnesiumhydroxid ist in Wasser wenig löslich. Der gelöste Anteil dissoziiert:

$$Mg(OH)_2 \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2\,OH^-.$$

Magnesiumhydroxid ist eine Base mittlerer Stärke. Im Vergleich zum Magnesiumhydroxid sind die basischen Eigenschaften des amphoteren Berylliumhydroxids schwächer. Die Hydroxide von Kalzium, Strontium und Barium sind starke Basen; sie sind im Wasser ziemlich gut löslich. In der Reihe Beryllium bis Barium nimmt der basische Charakter der Hydroxide zu. Parallel dazu steigt auch die Löslichkeit der Hydroxide an.

● *Welche Gemeinsamkeit stellen Sie in der Änderung der Stärke des basischen Charakters in Abhängigkeit von der Ordnungszahl bei den Alkali- und Erdalkalimetallen fest?*

Die Lösung von **Bariumhydroxid $Ba(OH)_2$** in Wasser, **Barytwasser**, wird in Laboratorien an Stelle von Kalkwasser zum Nachweis von Kohlendioxid verwendet.

15

Wir geben etwa 3 ml Kalkwasser und 3 ml Barytwasser in je ein Reagenzglas. Danach leiten wir Kohlendioxid ein.
Vergleichen Sie die Versuchsergebnisse!

Die Gleichung für die Umsetzung von Barytwasser mit Kohlendioxid lautet:

$$Ba(OH)_2 + CO_2 \rightarrow BaCO_3 \downarrow + H_2O.$$

Bariumkarbonat $BaCO_3$ fällt bei Versuch 15 als weißer Niederschlag aus. Es ist ein schwerlösliches Salz, seine Löslichkeit ist aber etwas größer als die von Kalziumkarbonat. Bei Anwesenheit von Kohlensäure und Wasser wandelt sich Bariumkarbonat in das leicht lösliche Bariumhydrogenkarbonat $Ba(HCO_3)_2$ um.

● *Geben Sie die Gleichung für den Kohlendioxidnachweis mit Kalkwasser an!*
Aus welchen Ausgangsstoffen können die Sulfate und die Chloride der Erdalkalimetalle dargestellt werden? Geben Sie für jede Möglichkeit zwei Reaktionsgleichungen an!
Stellen Sie die Formeln der Chloride, Nitrate, Sulfate, Karbonate und Hydrogenkarbonate von Magnesium, Kalzium, Strontium und Barium zusammen!

Die Salze der Erdalkalimetalle sind Ionenverbindungen. Ihre Löslichkeit in Wasser weicht, im Unterschied zu den Alkalimetallsalzen, stärker voneinander ab. Die

Sulfate zum Beispiel des Berylliums und Magnesiums sind in Wasser leicht löslich. Kalzium-, Strontium- und Bariumsulfat sind in Wasser schwer löslich, wobei sich die Löslichkeit in der Reihe Kalzium bis Barium schnell verringert.

● *Untersuchen Sie nach Versuch S 3 die Löslichkeit von Verbindungen der Alkali- und Erdalkalimetalle!*
Nennen Sie Beispiele für Gruppeneigenschaften der Erdalkalimetalle!

2. Nachweis der Erdalkalimetalle. Die Kationen einiger Erdalkalimetalle können leicht durch Fällungsreaktionen nachgewiesen werden.

● *Welche Möglichkeit zur Fällung von Barium- und Kalziumionen kennen Sie bereits?*

16

Zu einer verdünnten Lösung von Kalziumchlorid oder Kalziumnitrat geben wir Ammoniumäthandiatlösung (Ammoniumoxalatlösung).

● *Beachten Sie auch Versuch S 7!*
Was beobachten Sie?

Kalziumionen reagieren mit **Ammoniumäthandiatlösung** (Ammoniumoxalatlösung). Es entsteht ein weißer Niederschlag von **Kalziumäthandiat** (Kalziumoxalat). Er ist in Wasser und Äthansäure (Essigsäure) unlöslich, aber löslich in Salzsäure und Salpetersäure. Die Fällung erfolgt daher nur in neutraler oder schwach äthansaurer Lösung.
Kalzium, Strontium und Barium lassen sich durch Flammenfärbung nachweisen.

17

In die nichtleuchtende Gasflamme bringen wir mit Hilfe ausgeglühter Magnesiastäbchen nacheinander kleine Mengen von Kalziumchlorid, Strontiumchlorid und Bariumchlorid.

Die Flamme wird durch Kalzium gelbrot, durch Strontium rot und durch Barium grün gefärbt. Auch andere Verbindungen von Kalzium, Strontium und Barium geben die charakteristische Flammenfärbung; nur müssen sie gegebenenfalls mittels konzentrierter Salzsäure in die flüchtigen Chloride übergeführt werden.

Borgruppe

1. Eigenschaften der Elemente. Die Elemente der III. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente, der Borgruppe, sind Bor, Aluminium, **Gallium Ga, Indium In** und **Thallium Tl.**

● *Wieviel Außenelektronen sind bei einem Atom eines jeden Elementes der Borgruppe anzutreffen?*

Bei den Elementen der III. Hauptgruppe ist das Bestreben, durch Elektronenaufnahme die äußere Schale zum Oktett zu ergänzen, noch nicht zu erwarten. Die Elemente können die drei äußeren Elektronen unter Bildung dreiwertiger positiver Ionen abgeben. Es ist aber auch möglich, daß sich positiv einwertige Ionen bilden.

● *Auf welche Weise entstehen diese einfach positiv geladenen Ionen?*

Dieses Bestreben nimmt in der Gruppe mit steigender Ordnungszahl zu. Während Bor nur dreiwertige Verbindungen eingeht, sind beim Thallium die einwertigen Verbindungen häufiger als die dreiwertigen. Mit der Elektronenabgabe hängen die metallischen Eigenschaften der Elemente der III. Hauptgruppe zusammen.
Das erste und zweite Element der Gruppe, Bor und Aluminium, unterscheiden sich in vielen Beziehungen voneinander. So leitet zum Beispiel Bor den elektrischen Strom bei Raumtemperatur im Gegensatz zum Aluminium nur schlecht. Zwischen Aluminium und den weiteren Elementen der III. Hauptgruppe gibt es neben gemeinsamen Eigenschaften auch Unterschiede. In Tabelle 14 sind einige Eigenschaften von Elementen der III. Hauptgruppe des Periodensystems zusammengestellt.

Tabelle 14 Einige Elemente der Borgruppe

Element	Symbol	Dichte in $g \cdot cm^{-3}$	Schmelztemperatur in °C	Siedepunkt temperatur in °C	Beständigkeit der einwertigen Stufe	Beständigkeit der dreiwertigen Stufe	Basischer Charakter der Oxide
Aluminium	Al	2,7	660	2060	zunehmend ↓	abnehmend ↓	zunehmend ↓
Gallium	Ga	5,9	30	2070			
Indium	In	7,3	156	2000			
Thallium	Tl	11,9	303	1460			

Aluminium ist ein silberweißes, ziemlich festes Metall. Es hat große Zähigkeit und hohe elektrische Leitfähigkeit, die etwa 60% von der des Kupfers beträgt.
Metallisches Aluminium ist recht reaktionsfähig und verbrennt schnell bei starkem Erhitzen an der Luft.

18

Wir blasen Aluminiumpulver in die nicht leuchtende Brennerflamme.
Was beobachten Sie?

● *Stellen Sie die Reaktionsgleichung auf!*
Schreiben Sie den Vorgang
a) in Elektronenschreibweise,
b) als Redoxgleichung!

Die Vereinigung von Aluminium mit Sauerstoff wird von hoher Wärmeabgabe begleitet. Diese Erscheinung nutzt man beim aluminothermischen Verfahren aus.
An der Luft bedeckt sich Aluminium mit einer dünnen, aber dichten Oxidschicht, die das Metall vor weiterer Oxydation schützt. Daher hat seine Oberfläche kein glänzendes, sondern ein leicht mattes Aussehen.

19

Wir fassen ein etwa 1 cm breites Stück Aluminiumblech mit der Tiegelzange an und erhitzen es in der Brennerflamme.
Was beobachten Sie?

Die Oxidschicht behält ihren Zusammenhang so vollständig, daß sich das geschmolzene Metall im Innern wie in einem Beutelchen ansammelt. Die Oxidschicht des Aluminiums kann durch Quecksilber(II)-chlorid $HgCl_2$ zerstört werden. An diesen Stellen reagiert der Sauerstoff der Luft sofort mit dem Aluminium.

20

Auf ein Stück Aluminiumblech wird etwas Quecksilber(II)-chlorid gegeben.
Was beobachten Sie?

Bei dem Vorgang entsteht Aluminium-Amalgam; dadurch kann sich keine zusammenhängende Oxidschicht ausbilden. Die weißen Ausblühungen, die bei Versuch 20 auf dem Aluminiumblech entstehen, sind Aluminiumhydroxid.
Das Aluminiumoxid Al_2O_3 ist ein weißes, schwer schmelzbares und in Wasser nicht lösliches Pulver. Aluminiumhydroxid $Al(OH)_3$ kann nicht durch Reaktion des Aluminiumoxids mit Wasser dargestellt werden.

21

Zu einer Lösung von Aluminiumchlorid geben wir verdünnte Alkalimetallhydroxidlösung, bis sich ein Niederschlag bildet (Versuch S 8).

Aus Aluminiumchloridlösung fällt bei Zugabe von Natronlauge ein flockiger, weißer Stoff, das Aluminiumhydroxid, aus.

- *Wie lautet die entsprechende chemische Gleichung?*

Gallium, Indium und Thallium sind silberweiße Metalle. Gallium schmilzt bei 30 °C und siedet bei 2070°C. Es dient als Füllung für Hochtemperaturthermometer. Gallium, Indium und Thallium haben maximal die Oxydationsstufe + 3. Im Unterschied zum Thallium, das die Oxydationsstufe + 1 bevorzugt, treten Gallium und Indium, analog zu Bor und Aluminium vorzugsweise in der Oxydationsstufe + 3 auf.

- *Nennen Sie Gruppeneigenschaften der Borgruppe!*

2. Amphoterie. Gegen Wasser ist Aluminium praktisch beständig. In nicht oxydierenden Säuren und starken Basen ist es leicht löslich.

22

Aluminiumschnitzel werden a) in Natronlauge, b) in Salzsäure gegeben.
Was beobachten Sie?

Aluminium reagiert mit Natronlauge und Salzsäure. Neben Natriumaluminat beziehungsweise Aluminiumchlorid entsteht Wasserstoff. Aus Versuch 22 folgt, daß Aluminium ein amphoteres Element ist.

- *Was verstehen Sie unter Amphoterie?*
  Wie müßte Versuch 21 weitergeführt werden, wenn das amphotere Verhalten von Aluminiumhydroxid nachzuweisen ist?

Gallium- und Indiumhydroxid sind ebenfalls amphoter. Im Gegensatz dazu löst sich Thallium(III)-hydroxid $Tl(OH)_3$ in Alkalilauge fast nicht. Thallium(I)-hydroxid TlOH ist eine in Wasser gut lösliche, starke Base.

Beim Übergang von der II. zur III. Hauptgruppe erhöht sich die Kernladung weiter; damit nimmt in den Hydroxiden die Festigkeit der Bindung zwischen Metall und Sauerstoff weiter zu. In der gleichen Weise wirkt in derselben Periode auch die Abnahme des Atomradius. Die Dissoziation ist dann in Richtung einer Base und einer Säure möglich (Abb. 37).
In der Reihe Aluminium—Thallium nimmt der basische Charakter der Oxide beziehungsweise Hydroxide zu.

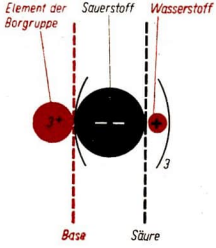


Abb. 37 Dissoziation von Hydroxiden der Borgruppe

● *Erklären Sie diese Erscheinung!*

3. Aluminiumherstellung. Aluminium wird durch **Schmelzflußelektrolyse** von Aluminiumoxid erzeugt.
a) Aufbereitung des Ausgangsstoffes. Die Amphoterie des Aluminiumoxids wird für die Aufbereitung des Rohstoffes Bauxit zur Herstellung von Aluminium ausgenutzt.
Bauxit ist ein Mineral, das das Aluminium als AlO(OH) enthält. Die in der Natur vorkommenden Bauxite sind mehr oder weniger stark durch Eisen(III)-oxid und Siliziumdioxid verunreinigt.
Bauxit wird getrocknet, gemahlen und in **Druckbehältern** mit 40%iger Natronlauge auf 170 °C erhitzt. Dabei entsteht lösliches Natriumaluminat. Das außerdem entstehende Eisen(III)-hydroxid bleibt ungelöst und wird mit Filterpressen abfiltriert.
Die Aluminatlösung wird verdünnt und in **Rührwerksbottichen** mit Kristallen von Aluminiumhydroxid „geimpft". Aus der Lösung scheidet sich dann bei starkem Rühren feinkristallines Aluminiumhydroxid ab. Durch Glühen wird das Aluminiumhydroxid in Aluminiumoxid übergeführt. Die Natronlauge wird durch Eindampfen auf ihre Ausgangskonzentration gebracht und wieder zum Aufschluß des Bauxits verwendet.
Außer dem beschriebenen gibt es noch weitere Verfahren des **Bauxitaufschlusses.**

▶ **Reines Aluminiumoxid erhält man in der Technik durch Aufschluß von Bauxit mit Natronlauge und Glühen des entstandenen Aluminiumhydroxids.**

b) Chemische Grundlagen. Als Ausgangsstoff für die Aluminiumerzeugung dient reines Aluminiumoxid, das geschmolzen vorliegen muß. Seine Schmelztemperatur liegt sehr hoch (2046 °C). Daher löst man das Aluminiumoxid in dem geschmolzenen Mineral Kryolith Na_3AlF_6 und führt dann die Elektrolyse bei 850 bis 900 °C durch. Aluminiumoxid dissoziiert in der Schmelze:

$$Al_2O_3 \rightarrow 2\,Al^{3+} + 3\,O^{2-}.$$

Die Vorgänge bei der Elektrolyse lassen sich folgendermaßen erklären:

Katode	$2\,Al^{3+} + 6e^- \rightarrow 2\,Al$
Anode	$3\,O^{2-} \rightarrow 3\,O + 6e^-.$

Der Sauerstoff oxydiert die Elektrodenkohle zu Kohlenmonoxid, das an der Luft zu Kohlendioxid verbrennt.

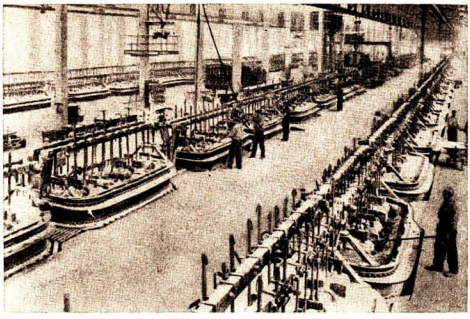


Abb. 38 Anlage zur Herstellung von Aluminium im VEB Elektrochemisches Kombinat Bitterfeld

c) Technische Durchführung. Die Elektrolyse des Aluminiumoxids erfolgt in großen eisernen Zellen, die mit Graphit ausgefüttert sind. Der Boden der Zelle bildet die Katode. Als Anoden benutzt man Graphitblöcke. An die Elektroden werden Spannungen von 5 bis 7 Volt gelegt, und es fließen Ströme bis zu 30000 Ampere. Die Stromwärme reicht aus, damit die eingesetzten Stoffe in der Zelle schmelzen und flüssig bleiben. Am Boden der Zelle scheidet sich das flüssige Aluminium ab, da es eine größere Dichte als die Schmelze hat. Es wird periodisch abgesaugt.

Aluminium wird in der Technik durch Elektrolyse geschmolzenen Aluminiumoxids hergestellt.

d) Volkswirtschaftliche Bedeutung. Aluminium wird in der Deutschen Demokratischen Republik im **VEB Elektrochemisches Kombinat Bitterfeld** erzeugt (Abb. 38). Der **VEB Chemiewerk Lauta** ist ebenfalls an der Aluminiumproduktion unserer Republik beteiligt. Bauxit kommt in der Deutschen Demokratischen Republik nicht vor. Es wird uns im Rahmen der Zusammenarbeit der sozialistischen Länder vor allem aus der Ungarischen Volksrepublik geliefert.

Aluminium hat große volkswirtschaftliche Bedeutung. Es wird an Stelle von Kupfer zu elektrischen Leitungen verwendet. Ferner dient es zur Herstellung von Haushaltsgeschirr, zur Ausrüstung von Wärmeaustauschanlagen und zum Überziehen anderer Metalle, um sie vor der Oxydation zu schützen. Folien aus Aluminium werden für elektrische Kondensatoren und zum Verpacken von Lebensmitteln benutzt. Große Mengen Aluminium braucht man für die Herstellung von Legierungen. Diese Legierungen werden beim Bau von Flugzeugen und an Stelle von Stahl zu Metallkonstruktionen verwendet.

4. Grundlagen der Aloxydierung. Zum Schutz gegen Zerstörung wird die natürliche Oxidschicht auf der Oberfläche durch elektrolytische Oxydation des Aluminiums verstärkt. Dieses Verfahren heißt **Aloxydierung**[1].

23

Ein entfettetes Reinaluminiumblech wird als Anode in 20%ige Schwefelsäure gehängt. Ein Kohlestab ist die Katode (Abb. 39). Bei einer Stromdichte von 1 $A \cdot dm^{-2}$ wird elektrisch oxydiert; die Spannung beträgt 14 bis 16 Volt. Nach etwa 30 min wird das

[1] Al abgeleitet von Aluminium.

Aluminiumblech, ohne den Strom zu unterbrechen, aus dem Bad herausgezogen und gründlich mit destilliertem Wasser abgespült.

Am Aluminiumblech ist nach Beendigung von Versuch 23 keine Veränderung wahrzunehmen. Die erzeugte Oxidschicht kann durch Färben sichtbar gemacht werden. Davon wird in der Industrie häufig Gebrauch gemacht.

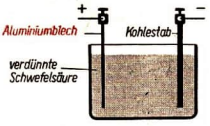


Abb. 39 Elektrolytische Oxydation von Aluminium

24

Das Blech von Versuch 23 wird in eine 2%ige Lösung von Eisen(III)-ammoniumäthandiat (Elangold) gegeben. Die Temperatur der Lösung soll bei 70 °C liegen.

Bei der Aloxydierung wird Aluminium elektrolytisch oxydiert. Es entsteht dann eine stärkere Oxidschicht, die auch gefärbt werden kann.

Metalle der Kohlenstoffgruppe

Neben Kohlenstoff und Silizium gehören das Halbmetall Germanium Ge und die Metalle Zinn Sn und Blei Pb zur IV. Hauptgruppe des Periodensystems. Elementares **Germanium** ist spröde und grau. Sehr reines Germanium ist ein schlechter Leiter für den elektrischen Strom. Es wird zur Herstellung von Gleichrichtern und Transistoren verwendet.
Zinn ist ein silberweißes, sehr geschmeidiges Metall, das sich leicht zu dünnen Folien aushämmern oder auswalzen läßt. Bei Temperaturen unter 13 °C wandelt sich weißes Zinn langsam in graues Zinn um. Graues Zinn ist eine Modifikation mit Diamantstruktur, die schwächeren Metallcharakter als weißes Zinn besitzt.
Blei ist ein weiches, dichtes, mattgraues Metall von geringer Zugfestigkeit. Es läßt sich leicht zu feinen Folien auswalzen. Blei wird zur Herstellung von Lettern, als Umkleidung für elektrische Kabel und im Bleiakkumulator verwendet. Bleiverbindungen sind giftig. Härte und Spröde verringern sich in der Reihenfolge Germanium-Zinn-Blei.

- *Nennen Sie die Zahl der Außenelektronen der Elemente der Kohlenstoffgruppe! Auf welche Weise können die Elemente der IV. Hauptgruppe ein Oktett erreichen? Welche Arten der chemischen Bindung können die Elemente der Kohlenstoffgruppe eingehen? Geben Sie die maximale stöchiometrische Wertigkeit dieser Elemente gegenüber Sauerstoff und Wasserstoff an!*

In der IV. Hauptgruppe nimmt mit steigender Ordnungszahl die Tendenz zur Elektronenabgabe zu, die zur Elektronenaufnahme dagegen ab. Daraus folgen die Änderung des metallischen beziehungsweise nichtmetallischen Charakters. Die Kohlenstoffgruppe beginnt mit einem Nichtmetall; der Nichtmetallcharakter nimmt mit steigender Ordnungszahl ab und schlägt allmählich immer stärker in seinen Gegensatz, den Metallcharakter, um.

- *Prüfen Sie, in welchen anderen Hauptgruppen diese Gesetzmäßigkeit besonders deutlich auftritt!*

Ähnlich wie bei Elementen der III. Hauptgruppe können auch die Metalle der IV. Hauptgruppe einen Teil ihrer Valenzelektronen abgeben. Sie bilden elektrochemisch positive zwei- und vierwertige Ionen. In der Gruppe nimmt mit steigender Ordnungszahl die Beständigkeit der Verbindungen zu, in denen die Elemente stöchiometrisch zweiwertig sind. Das Germanium(II)-ion ist bestrebt, die letzten zwei Außenelektronen abzugeben; das heißt, die Germanium(II)-verbindungen oxydieren sich zu Germanium(IV)-verbindungen. Zinn(IV)-verbindungen sind unter gewöhnlichen Bedingungen beständiger als Zinn(II)-verbindungen. Beim Blei überwiegt die stöchiometrische Zweiwertigkeit gegenüber der Vierwertigkeit; die Verbindungen, in denen Blei zweiwertig ist, sind hier typisch. Das Blei(IV)-ion hat das Bestreben, zwei Elektronen aufzunehmen.

● *Welche Ionen der Metalle der Kohlenstoffgruppe wirken bei Redoxvorgängen als Oxydations-, welche als Reduktionsmittel?*

25

Quecksilber(II)-nitratlösung wird mit Zinn(II)-chloridlösung im Überschuß versetzt.

Quecksilber(II)-ionen reagieren mit Zinn(II)-ionen. Es entsteht eine graue Fällung von fein verteiltem Quecksilber.

● *Stellen Sie den Vorgang als Redoxgleichung dar!*

26

Blei(II)-nitratlösung wird mit Natronlauge versetzt. Es entsteht ein weißer Niederschlag von Blei(II)-hydroxid $Pb(OH)_2$. Dann fügen wir Bromwasser hinzu, schütteln und erhitzen zum Sieden.

● *Um welche Vorgänge handelt es sich? Geben Sie die Reaktionsgleichungen an!*

Bei der Elektrolyse von Blei(II)-nitratlösung scheidet sich an der Katode Blei ab, während sich die Anode mit einem dunkelbraunen Überzug von Blei(IV)-oxid bedeckt.

● *Beschreiben Sie auf Grund Ihres Wissens aus dem Physikunterricht den Aufbau des Bleiakkumulators!*
Geben Sie die chemischen Vorgänge beim Laden und Entladen des Bleiakkumulators in Form von Gleichungen an! Kennzeichnen Sie diese Vorgänge als Redoxvorgänge!

An der Luft werden unter gewöhnlichen Bedingungen Germanium und Zinn nicht oxydiert. Bleigegenstände bedecken sich dagegen schnell mit einer Oxidschicht und haben daher kein glänzendes metallisches Aussehen. Die Oxidschicht schützt das Metall bei gewöhnlicher Temperatur vor weiterer Oxydation.
Wasser wirkt auf Germanium und Zinn nicht ein, vom Blei löst es allmählich die schützende Oxidschicht ab.
In der IV. Hauptgruppe hat sich die Kernladung weiter erhöht, und der Atomradius hat (in derselben Periode) weiter abgenommen. Jetzt tritt die Dissoziation bei den Hydroxiden eher zwischen Sauerstoff und Wasserstoff ein. Das erste Element der IV. Hauptgruppe, der Kohlenstoff, bildet eine Säure, die Kohlensäure, Blei(II)-hydroxid hat dagegen vorwiegend basischen Charakter.

● *Vergleichen Sie die Änderung des sauren beziehungsweise basischen Charakters mit der des Nichtmetall- beziehungsweise Metallcharakters in der Kohlenstoffgruppe!*

In Verbindungen, in denen die Elemente der Kohlenstoffgruppe stöchiometrisch zweiwertig vorliegen, ist der basische Charakter stärker ausgebildet als in den entsprechenden Verbindungen höherer stöchiometrischer Wertigkeit. Für den sauren Charakter gilt, daß er in Verbindungen, in denen diese Elemente die stöchiometrische Wertigkeit IV besitzen, stärker ist als in den entsprechenden Verbindungen niedrigerer stöchiometrischer Wertigkeit.

● *Vergleichen Sie die Stärke des basischen beziehungsweise sauren Charakters von Zinn(II)-oxid und Zinn(IV)-oxid! Welche Metallhydroxide der IV. Hauptgruppe verhalten sich schwach sauer, amphoter beziehungsweise basisch?*

In Tabelle 15 sind einige Eigenschaften der Metalle der Kohlenstoffgruppe zusammengestellt.

Tabelle 15 Metalle der Kohlenstoffgruppe

Element	Symbol	Dichte in $g \cdot cm^{-3}$	Schmelztemperatur in °C	Siedetemperatur in °C	Beständigkeit der zweiwertigen Stufe	Beständigkeit der vierwertigen Stufe	Basischer Charakter der Oxide
Germanium	Ge	5,3	959	2700	zunehmend ↓	abnehmend ↓	zunehmend ↓
Zinn	Sn	7,3	232	2362			
Blei	Pb	11,3	327	1750			

Vergleiche zwischen den Hauptgruppen I bis IV

Die Kernladung steigt in den Perioden von der I. bis zur IV. Hauptgruppe an. Der Atomradius wird dagegen in der gleichen Reihenfolge kleiner.

● *Vergleichen Sie die Zu- beziehungsweise Abnahme des Metall- und Nichtmetallcharakters der Elemente der Hauptgruppen I bis IV in einer Periode!*
Kennzeichnen Sie die Änderung des basischen und sauren Charakters der Oxide und Hydroxide in einer Periode!
Vergleichen Sie die Tendenz zur Elektronenabgabe!
Wie verändern sich die maximalen stöchiometrischen Wertigkeiten gegenüber Sauerstoff von der I. bis zur IV. Hauptgruppe?
Erklären Sie, daß beim Übergang zu der II., III. und IV. Hauptgruppe in einer Periode die Hydroxide zunehmend als Säuren dissoziieren! Nennen Sie Hydroxide in einer Periode, die sich basisch, amphoter beziehungsweise sauer verhalten!

Wir haben zwei wichtige Gesetzmäßigkeiten des Atombaus im Periodensystem der Elemente festgestellt:

1. In den Perioden nimmt mit steigender Kernladung die Größe der Atome ab (Ausnahme Edelgase); gleichlaufend nimmt das Atomgewicht zu.
2. In den Gruppen steigen Atomgrößen und Atomgewichte mit wachsender Ordnungszahl an.

Von diesen Gesetzmäßigkeiten hängt die Änderung der Eigenschaften der Metalle der ersten vier Hauptgruppen wesentlich ab.

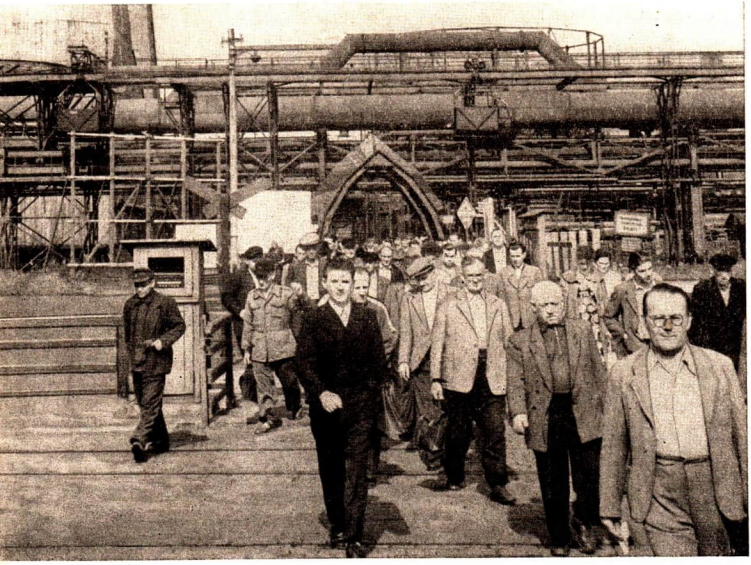
Wiederholungsfragen und Aufgaben

1. Erklären Sie mit Hilfe Ihrer Kenntnisse über Atombau und chemische Bindung:
   a) daß sich Natrium und Kalium mit dem Messer schneiden lassen,
   b) daß die frischen, blanken Schnittflächen von Natrium und Kalium sofort matt werden,
   c) daß Lithium, Natrium und Kalium auf Wasser schwimmen,
   d) daß Kalium reaktionsfähiger als Natrium ist!
2. Wir stellen uns vor, daß Kalium aus dicht zusammengepackten Atomkugeln besteht. Dabei beträgt der ausgefüllte Teil 74%, der nichtausgefüllte Teil 26%. Berechnen Sie aus der Dichte und der Anzahl Atome im Grammatom ($6{,}023 \cdot 10^{23}$) den Atomradius von Kalium! Vergleichen Sie Ihr Ergebnis mit der Angabe in Tabelle 12!
3. Wie können die Elemente Natrium, Kalium, Kalzium und Barium nachgewiesen werden?
4. Erläutern Sie an Hand entsprechender Reaktionsgleichungen die sauren und basischen Eigenschaften von Berylliumhydroxid!
5. Warum ist Kalziumhydroxid eine stärkere Base als Magnesiumhydroxid?
6. Nennen Sie typische Merkmale von Metallen und Nichtmetallen am Beispiel der Alkalimetalle und Halogene!
7. Zeichnen Sie die RUTHERFORD-BOHRschen Atommodelle a) für die Elemente der III. Hauptgruppe und b) für die Elemente in der 4. Periode aus den ersten vier Hauptgruppen! Beachten Sie die Zunahme beziehungsweise Abnahme des Atomdurchmessers!
8. Leiten Sie die Verteilung des metallisch/nichtmetallischen Charakters der Elemente und des basisch/sauren Verhaltens ihrer Oxide beziehungsweise Hydroxide in den Hauptgruppen des Periodensystems aus den Gesetzmäßigkeiten des Atombaus ab!
9. Vergleichen Sie die in diesem Kapitel behandelten chemisch-technischen Verfahren unter folgenden Gesichtspunkten:
   a) Aufbereitung der Rohstoffe,
   b) Bedingungen, Apparatur und Gleichung für die Hauptreaktion,
   c) Weiterverarbeitung der Produkte, die bei der Hauptreaktion entstehen! Was stellen Sie an Gemeinsamem, was an Unterscheidendem fest?
10. Erklären Sie, warum Haushaltsgeschirr aus Aluminium nicht mit Sodalösung gereinigt werden darf!
11. Wie prüft man den Ladungsstand eines Bleiakkumulators?
    Welche Spannung liefert eine aufgeladene Zelle?
12. Erläutern Sie den Übergang vom basischen zum sauren Charakter bei den Hydroxiden der 2. und der 3. Periode auf der Grundlage des Atombaus!

5. KAPITEL

Elemente der Stickstoffgruppe

Täglich gehen Tausende Arbeiter, Ingenieure und Techniker beim Schichtwechsel durch die Werktore des VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht", des größten Produktionsbetriebes in unserer Republik. Sie stellen in diesem Chemiewerk zahlreiche Produkte her, die auf vielen Gebieten verwendet werden. Zu den wichtigsten Erzeugnissen dieses Betriebes gehört die Stickstoffverbindung Ammoniak, ein Ausgangsstoff für die Herstellung von Stickstoffdüngemitteln und weiteren stickstoffhaltigen Verbindungen. Die großtechnische Herstellung von Ammoniak, bei der grundlegende Erkenntnisse über das Verhalten der Stoffe und über chemische Reaktionen beachtet werden, wird uns in diesem Kapitel besonders beschäftigen. Wir werden auch erfahren, wie in unseren Betrieben die Losung unseres ersten Chemieprogramms „Chemie gibt Brot" in die Tat umgesetzt wird.



Stickstoffgruppe

1. Atombau und stöchiometrische Wertigkeit. Die Elemente Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon und Wismut bilden die V. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente, die Stickstoffgruppe.

● *Stellen Sie die Besetzung der Elektronenschalen bei den Elementen der Stickstoffgruppe in einer Tabelle zusammen!*
Welche Ähnlichkeit weisen die Elemente der Stickstoffgruppe in ihrem Atombau auf? Wieviel Außenelektronen müssen die Atome der Elemente abgeben oder aufnehmen, um eine stabile Edelgasschale zu erreichen? Geben Sie die stöchiometrische Höchstwertigkeit gegenüber Sauerstoff und Wasserstoff und die allgemeinen Formeln für die entsprechenden Verbindungen an! (Bezeichnen Sie dabei die Elemente der Stickstoffgruppe mit X!)

2. Eigenschaften. Einige Eigenschaften der Elemente der Stickstoffgruppe sind in Tabelle 16 zusammengestellt.

Tabelle 16 Eigenschaften der Elemente der Stickstoffgruppe

Element	Atomgewicht	Aggregatzustand bei Raumtemperatur	Dichte in festem Zustand in $g \cdot cm^{-3}$	Färbung	Reaktionsfähigkeit gegenüber Wasserstoff	Reaktionsfähigkeit gegenüber Sauerstoff	Metallcharakter	Charakter der Oxide
Stickstoff	14,01	gasförmig	1,0	farblos	↑ abnehmend	↓ zunehmend	↓ zunehmend	stark sauer ↓ basisch
Phosphor	30,98	fest	1,8	weiß				
Arsen	74,91	fest	5,7	grau				
Antimon	121,76	fest	6,6	silbrig				
Wismut	209,00	fest	9,8	rötlich-silbern				

● *Welche Eigenschaften ändern sich innerhalb der Stickstoffgruppe mit steigendem Atomgewicht?*
Worin sehen Sie die Ursachen für gleichartige beziehungsweise unterschiedliche Eigenschaften der Elemente der Stickstoffgruppe?
Teilen Sie die Elemente der Stickstoffgruppe in basenbildende, amphotere und säurebildende Elemente ein!
Charakterisieren Sie die Elemente Stickstoff und Phosphor auf Grund ihrer Stellung im Periodensystem der Elemente!

Stickstoff

Das Element Stickstoff ist bei Raumtemperatur gasförmig und besteht aus zweiatomigen Molekülen. Es hat deshalb die Formel N_2.

● *Wie wird im Stickstoffmolekül die Oktettregel erfüllt?*

1. Vorkommen. Elementarer Stickstoff ist der Hauptbestandteil der Luft (Tab. 17). Stickstoff kommt außerdem in zahlreichen Verbindungen in der unbelebten und belebten Natur vor. Einige stickstoffhaltige Mineralien befinden sich in der Erdrinde, wie zum Beispiel Chilesalpeter. Die Stein- und Braunkohlen enthalten Stickstoffverbindungen in geringen Mengen. Stickstoff ist ein Bestandteil lebenswichtiger Verbindungen, die in den Pflanzen- und Tierzellen vorhanden sind.

Tabelle 17
Zusammensetzung trockener Luft

Gas	Volumenprozente
Stickstoff	78,10%
Sauerstoff	20,90%
Edelgase	0,97%
Kohlendioxid	0,03%

Stickstoff ist mit rund 78 Volumenprozenten an der Zusammensetzung der Luft beteiligt.

2. Gewinnung und Eigenschaften. Stickstoff kann man aus der Luft gewinnen.

27

In der Versuchsanordnung nach Abbildung 40 wird Luft über Ätznatron und ein erhitztes Kupferdrahtnetz geleitet. Das Restgas fangen wir pneumatisch in Standzylindern auf. Die gefüllten Standzylinder werden mit Glasplatten abgedeckt.



Abb. 40 Darstellung von Stickstoff

Stellen Sie die Farbe des Restgases fest!
Gewinnen Sie Stickstoff nach Versuch S 9!

Der in der Luft enthaltene Sauerstoff verbindet sich bei Versuch 27 mit Kupfer, das Kohlendioxid reagiert mit Ätznatron. Das Restgas besteht vor allem aus Stickstoff; die außerdem enthaltenen Edelgase beeinflussen die Untersuchung des Stickstoffes nicht.

Stellen Sie die chemischen Gleichungen zu den Reaktionen bei Versuch 27 auf!

28

Zwei mit Stickstoff gefüllte Standzylinder werden an einem Stativ befestigt, der eine mit der Öffnung nach unten, der andere mit der Öffnung nach oben. Nach kurzer Zeit führen wir in beide Standzylinder eine brennende Kerze ein.
Beobachten Sie die Kerzenflamme!

Stickstoff ist ein farbloses Gas. Es hat eine etwas geringere Dichte als Luft. Stickstoff ist nicht brennbar und fördert die Verbrennung nicht. Er ist unter normalen Bedingungen sehr reaktionsträge.
Wir vergleichen in Tabelle 18 einige Eigenschaften des Stickstoffs mit denen von Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlendioxid.

Tabelle 18 Wichtige Eigenschaften von Stickstoff, Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlendioxid

Eigenschaften	Stickstoff	Sauerstoff	Wasserstoff	Kohlendioxid
Farbe	farblos	farblos	farblos	farblos
Dichte im Vergleich zu Luft	etwas geringer	etwas größer	etwa vierzehnmal kleiner	etwa eineinhalbmal größer
Brennbarkeit	nicht brennbar	nicht brennbar	brennbar	nicht brennbar
Einfluß auf den Verbrennungsvorgang	keine Reaktion	fördert die Verbrennung	keine Reaktion	keine Reaktion

● *Wie verhalten sich Stickstoff und Kohlendioxid gegenüber Kalkwasser oder Bariumhydroxidlösung?*
In welchen Eigenschaften gleichen und unterscheiden sich Stickstoff und Kohlendioxid?

In den Chemiebetrieben wird aus Luft Stickstoff gewonnen. Luft leitet man über glühende Kohle oder glühenden Koks; dabei wird durch Reaktion mit Kohlenstoff Sauerstoff chemisch gebunden. Aus dem erhaltenen Gasgemisch werden meist nur die Oxide des Kohlenstoffs entfernt.

● *Wie heißt das Gasgemisch? Geben Sie die Reaktionsgleichungen für seine Herstellung an!*

Die Bestandteile der Luft können auch auf physikalischem Wege voneinander getrennt werden. Das Verfahren beruht auf den unterschiedlichen Siedetemperaturen von flüssigem Stickstoff (− 195,8 °C) und von flüssigem Sauerstoff (− 182,9 °C).

● *Welcher Bestandteil flüssiger Luft siedet zuerst, wird also als erster abgetrennt?*

▶ **Stickstoff ist ein farbloses Gas, das eine geringere Dichte als Luft besitzt, nicht brennt und die Verbrennung nicht fördert. Stickstoff ist unter normalen Bedingungen sehr reaktionsträge. Stickstoff wird auf chemischem oder physikalischem Wege aus der Luft gewonnen.**

Ammoniak

Aus der Stellung des Stickstoffs im Periodensystem folgt, daß er mit Wasserstoff eine Verbindung bildet, deren Zusammensetzung durch die Formel NH_3 gegeben ist (Abb. 41). Diese Verbindung heißt Ammoniak.

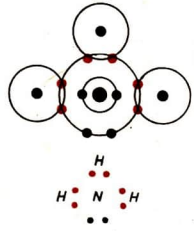


Abb. 41 Modell und Elektronenformel eines Ammoniakmoleküls

● *Welche Art der Bindung liegt beim Ammoniak vor? Beschreiben Sie, wie die Bindung von Stickstoff an Wasserstoff zustande kommt!*

1. Synthese und Analyse. Ammoniak kann aus den Elementen Wasserstoff und Stickstoff dargestellt werden.

29

Im Rohr der in Abbildung 42 dargestellten Versuchsanordnung sind Paraffinöl oder konzentrierte Kalilauge als Sperrflüssigkeit und 1 Raumteil Stickstoff und 3 Raumteile Wasserstoff enthalten. Das Gasgemisch wird durch elektrische Funken zur Reaktion gebracht. Nach der Umsetzung wird der Geruch des Gasgemisches geprüft.
Beobachten Sie das eingeschlossene Gasvolumen vor und nach der Umsetzung!

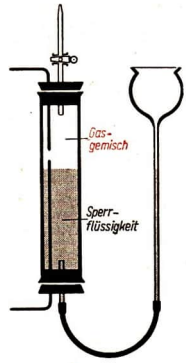


Abb. 42 Synthese (Analyse) von Ammoniak

Stickstoff und Wasserstoff reagieren bei erhöhter Temperatur miteinander. Bei dieser Synthese ist geringe Volumenabnahme zu beobachten. Es bildet sich gasförmiges Ammoniak NH_3, das einen stechenden Geruch besitzt:

$$N_2 + 3\ H_2 \rightarrow 2\ NH_3 \quad Q = -22\ \text{kcal}.$$

30

In der Apparatur von Versuch 29 (Abb. 42) wird gasförmiges Ammoniak an Stelle von Wasserstoff und Stickstoff elektrischen Funken ausgesetzt. Nach der Umsetzung wird vorsichtig der Geruch geprüft.
Beobachten Sie, ob Änderungen des Gasvolumens eintreten!

Ammoniak zerfällt bei erhöhter Temperatur in die Elemente Stickstoff und Wasserstoff:

$$2\ NH_3 \rightarrow N_2 + 3\ H_2 \quad Q = +22\ \text{kcal}.$$

Diese Analyse ist von Volumenzunahme begleitet. Ein an seinem Geruch feststellbarer Rest von Ammoniak bleibt aber unzerlegt.
Bildung und Zerlegung des Ammoniaks sind umkehrbar:

$$N_2 + 3\ H_2 \rightleftharpoons 2\ NH_3.$$

Umkehrbare Reaktionen werden durch einen Doppelpfeil (⇌) gekennzeichnet.

▶ **Wasserstoff und Stickstoff verbinden sich bei erhöhter Temperatur zu Ammoniak NH_3 (Synthese). Ammoniak kann wieder in Wasserstoff und Stickstoff zerlegt werden (Analyse).**

2. Eigenschaften. Ammoniak ist ein farbloses Gas, das stechend riecht und auf Augen und Atemwege ätzend wirkt. Eine Lösung von Ammoniak in Wasser kennen wir unter der Bezeichnung Ammoniakwasser.

● *Bei welchem chemisch-technischen Verfahren fällt Ammoniakwasser als Nebenprodukt an?*

Vorsicht beim Arbeiten mit Ammoniak und Ammoniakwasser! Die Augen müssen vor Spritzern geschützt werden!

31

Ammoniakwasser wird in ein Becherglas gegossen. Farbe und Geruch (vorsichtig!) des über dem Ammoniakwasser befindlichen Gases werden festgestellt.

Gasförmiges Ammoniak entweicht aus Ammoniakwasser schon bei Raumtemperatur. Das Gas wird beim Erhitzen des Ammoniakwassers in größeren Mengen ausgetrieben.

32

Mit Ätznatron getrocknetes Ammoniak wird in ein mit Sauerstoff gefülltes Glasrohr eingeleitet (Abb. 43). Das Ammoniak wird entzündet. Wir halten eine trockene Uhrglasschale über das Glasrohr.

Beobachten Sie die Vorgänge im Glasrohr und an der Uhrglasschale!

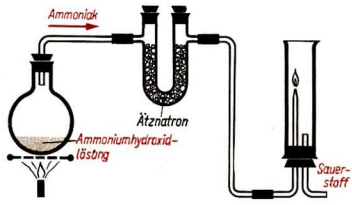


Abb. 43 Brennbarkeit von Ammoniak

Ammoniak brennt in Sauerstoff. Als Reaktionsprodukte entstehen Stickstoff und Wasser:

$$4\ NH_3 + 3\ O_2 \rightarrow 2\ N_2 + 6\ H_2O \quad Q = -303\ \text{kcal}.$$

- *Kennzeichnen Sie diese Umsetzung als Redoxreaktion!*
  Berechnen Sie mit Hilfe des Molvolumens die Litermasse von gasförmigem Ammoniak und vergleichen Sie diese mit der Masse eines Liters Luft! Wie muß man ein Gefäß halten, das durch Luftverdrängung mit gasförmigem Ammoniak zu füllen ist?

33

Ein mit Ammoniak gefüllter Rundkolben wird mit einem Stehkolben verbunden, in dem sich Wasser befindet, das mit einigen Tropfen Phenolphthaleinlösung versetzt ist (Abb. 44). Durch das Winkelrohr blasen wir solange Luft in den Stehkolben, bis die ersten Wassertropfen in den Rundkolben gedrückt sind.

Beobachten Sie den Vorgang im oberen Kolben!

- *Vergleichen Sie mit den Ergebnissen von Versuch S 11!*



Abb. 44 Löslichkeit von Ammoniak in Wasser

In einem Raumteil Wasser können bei einer Temperatur von 20 °C und normalem Luftdruck rund 700 Raumteile Ammoniak gelöst werden. Die im Handel erhältliche konzentrierte Ammoniaklösung (Salmiakgeist) enthält etwa 25% Ammoniak.

Die wäßrige Lösung von Ammoniak reagiert schwach basisch. Ammoniak verbindet sich also teilweise mit Wasser zu einem Hydroxid, das **Ammoniumhydroxid NH_4OH** heißt:

$$NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4OH.$$

● *Vergleichen Sie die Zusammensetzung von Natriumhydroxid und Kalziumhydroxid mit der von Ammoniumhydroxid!*

Beim Erwärmen einer Ammoniumhydroxidlösung wird zunächst das physikalisch gelöste Ammoniak ausgetrieben. Ammoniumhydroxid ist nicht beständig und zerfällt in Ammoniak und Wasser:

$$NH_4OH \rightarrow NH_3\uparrow + H_2O.$$

Bildung und Zerfall des Ammoniumhydroxids sind also temperaturabhängige umkehrbare Reaktionen:

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH.$$

Die uns bekannten Hydroxide sind in wäßriger Lösung in positiv geladene Metallionen und einfach negativ geladene Hydroxidionen dissoziiert. Für die Dissoziation des Ammoniumhydroxids in wäßriger Lösung gilt folgende Gleichung:

$$NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-.$$

Ammoniumhydroxid ist in Wasser nur teilweise dissoziiert. Die in Ammoniumhydroxidlösung enthaltenen einfach positiv geladenen, zusammengesetzten Ionen heißen **Ammoniumionen NH_4^+**.

● *Was schließen Sie hinsichtlich der Stärke dieser Base?*

▶ **Ammoniak NH_3 ist ein farbloses, stechend riechendes Gas, das eine geringere Dichte als Luft hat. Ammoniak brennt in Sauerstoff und löst sich sehr leicht in Wasser.**
Ammoniumhydroxid dissoziiert teilweise in einfach positiv geladene Ammoniumionen NH_4^+ und einfach negativ geladene Hydroxidionen.

3. Gesetzmäßigkeiten bei der Ammoniaksynthese. Die Bildung und Zerlegung von Ammoniak unterliegt bestimmten allgemeinen Gesetzmäßigkeiten, deren Kenntnis für die industrielle Herstellung dieses Stoffes wichtig ist.
a) Volumengesetz, Satz von Avogadro. Bei allen chemischen Reaktionen erfolgt der Stoffumsatz nach dem uns bekannten Gesetz der konstanten Proportionen. Die Elemente Stickstoff und Wasserstoff verbinden sich demnach in einem bestimmten Massenverhältnis zu Ammoniak.

● *Berechnen Sie dieses Massenverhältnis!*
Geben Sie den Inhalt des Gesetzes der konstanten Proportionen an!

Bei der Synthese und der Analyse des Ammoniaks sind sowohl die Ausgangsstoffe als auch die Reaktionsprodukte gasförmig. Diese Umsetzungen gehören daher zu den Gasreaktionen.
Das Volumen von Gasen läßt sich einfacher als ihre Masse messen. Unsere folgenden quantitativen Betrachtungen über Analyse und Synthese des Ammoniaks berücksichtigen daher die Volumina der an der Gasreaktion beteiligten Stoffe.

● *Errechnen Sie unter Beachtung der Ihnen bekannten Tatsache, daß ein Mol aller Gase im Normalzustand das Molvolumen von 22,4 l einnimmt, das Volumenverhältnis, in dem sich Stickstoff und Wasserstoff verbinden!*

Im Gegensatz zum Massenverhältnis Stickstoff:Wasserstoff (4,63:1) läßt sich das Volumenverhältnis dieser Stoffe durch ganze Zahlen mit 1:3 angeben. Zum Volumen dieser Ausgangsstoffe steht auch das des entstandenen gasförmigen Reaktionsproduktes Ammoniak in einem ganzzahligen Verhältnis. So verhalten sich zum Beispiel die an der Umsetzung beteiligten Volumina von Stickstoff und Ammoniak wie 1:2. Entsprechende experimentell bestätigte Ergebnisse liegen auch für andere Gasreaktionen vor. Der französische Naturforscher JOSEPH LOUIS GAY-LUSSAC und der deutsche Naturforscher ALEXANDER VON HUMBOLDT fanden in den Jahren 1805 bis 1808 diese allgemeingültige Gesetzmäßigkeit, die im **Volumengesetz** zusammengefaßt ist:

▶ **Die Raumteile gasförmiger Stoffe, die an einer chemischen Reaktion teilnehmen, verhalten sich stets wie kleine ganze Zahlen.**

Das Gesetz gilt unter der Voraussetzung, daß die Gasvolumina bei gleicher Temperatur und gleichem Druck verglichen werden. Die im Volumengesetz beschriebene Gesetzmäßigkeit und das außerdem beobachtete gleichartige Verhalten der verschiedenen Gase bei Temperatur- und Druckänderungen wurden damit erklärt, daß gleiche Raumteile aller Gase bei gleicher Temperatur und gleichem Druck die gleiche Anzahl kleinster Teilchen enthalten. Diese Annahme sprach der italienische Physiker AMADEO AVOGADRO im Jahre 1811 als Hypothese aus. Ihre Richtigkeit wurde in der Folgezeit bestätigt. Es wurde auch die Anzahl der Teilchen errechnet, die im Molvolumen eines jeden Gases enthalten ist. Sie beträgt etwa $6{,}023 \cdot 10^{23}$.

▶ **Gleiche Raumteile verschiedener Gase enthalten bei gleichen Temperatur- und Druckbedingungen gleichviel Teilchen (Satz von AVOGADRO).**

Für die Bildung und Zerlegung von Ammoniak gilt nach dem Volumengesetz sowie dem **Satz von AVOGADRO**:

1 Raumteil	3 Raumteile	2 Raumteile
Stickstoff +	Wasserstoff ⇌	Ammoniak
mit	mit	mit
n Teilchen	$3n$ Teilchen	$2n$ Teilchen

(1)

n Teilchen Stickstoff sind also in $2n$ Teilchen Ammoniak enthalten. Folglich muß jedes kleinste Teilchen Stickstoff, das Stickstoffmolekül, aus zwei Stickstoffatomen bestehen.

Da Stickstoff- und Wasserstoffmoleküle zweiatomig aufgebaut sind, wird die Formel NH_3 für Ammoniak bestätigt, wenn man berücksichtigt, daß sich zwei Ammoniakmoleküle bilden oder zersetzen. Wir können an Stelle von Gleichung (1) zur Kennzeichnung der Raumteile auch schreiben:

$$\boxed{N_2} + \boxed{H_2}\ \boxed{H_2}\ \boxed{H_2} \rightleftharpoons \boxed{NH_3}\ \boxed{NH_3} \qquad (2)$$

b) Chemisches Gleichgewicht. Die Bildung von Ammoniak verläuft nach unseren Beobachtungen bei Versuch 29 (Seite 75) unter Volumenabnahme. Aus insgesamt vier Raumteilen Stickstoff und Wasserstoff müßten bei vollständigem Umsatz zwei Raumteile Ammoniak entstehen. Wir konnten aber eine derartige große Abnahme des Volumens nicht feststellen. Folglich setzte sich nicht die gesamte Masse Stickstoff und Wasserstoff zu Ammoniak um.

Wir beobachteten andererseits, daß bei der Zerlegung von Ammoniak in Versuch 30 (Seite 75) das Volumen zunahm. Obwohl aus zwei Raumteilen Ammoniak bei völligem Zerfall insgesamt vier Raumteile Stickstoff und Wasserstoff entstehen könnten, steigt das Volumen im Reaktionsraum nicht erwartungsgemäß an. Es wird demnach nicht das gesamte Ammoniak zerlegt.

Bildung und Zerlegung von Ammoniak verlaufen also nicht vollständig. Bei den Versuchen 29 und 30 tritt nach einiger Zeit ein bestimmtes Mengenverhältnis zwischen den jeweiligen Ausgangsstoffen einerseits und den Reaktionsprodukten andererseits ein. Dieses Verhältnis ändert sich unter gleichbleibenden Versuchsbedingungen (Druck, Temperatur) nicht mehr, wie lange wir auch den elektrischen Funken einwirken lassen. Der erreichte Zustand wird als **chemisches Gleichgewicht** bezeichnet.

Nach der Einstellung des chemischen Gleichgewichts wird in der Zeiteinheit aus den Elementen Stickstoff und Wasserstoff genausoviel Ammoniak gebildet wie in die Elemente Stickstoff und Wasserstoff zerlegt wird. Die Umsetzungen laufen zwar ständig ab, nach außen hin erscheinen aber keine Veränderungen in den Mengenverhältnissen der beteiligten Stoffe. Es wird deshalb von einem dynamischen[1] Gleichgewicht gesprochen.

Die **Reaktionsgeschwindigkeit** ist durch die Konzentrationsänderung der im Reaktionsraum befindlichen Menge der jeweiligen Ausgangsstoffe in der Zeiteinheit gegeben. Da die in einer bestimmten Zeit gebildeten und zerlegten Mengen Ammoniak gleich sind, ist auch die Geschwindigkeit der Bildungsreaktion gleich der der Zerlegungsreaktion. Für den Gleichgewichtszustand gilt also:

$$N_2 + 3\,H_2 \underset{\text{Geschwindigkeit der Zerlegungsreaktion}}{\overset{\text{Geschwindigkeit der Bildungsreaktion}}{\rightleftharpoons}} 2\,NH_3 \qquad (3)$$

(gleich)

Die für die Bildung und Zerlegung von Ammoniak festgestellten Gesetzmäßigkeiten treten bei allen umkehrbaren Reaktionen auf.

Bei jeder umkehrbaren chemischen Reaktion bildet sich ein chemisches Gleichgewicht aus. Es ist eingestellt, wenn die Bildungs- und die Zerlegungsreaktion mit gleichen Reaktionsgeschwindigkeiten ablaufen. Dann bleibt ein bestimmtes Mengenverhältnis zwischen Ausgangsstoffen und Reaktionsprodukten erhalten.

c) Prinzip von Le Chatelier. Die Lage des chemischen Gleichgewichtes bei der Bildung und Zerlegung von Ammoniak wird durch die Angaben über die Raumanteile an Stickstoff und Wasserstoff sowie Ammoniak in Tabelle 19 auf Grund genauer Messungen gekennzeichnet.

[1] dynamis (griechisch) = Kraft

Tabelle 19 Einfluß von Temperatur und Druck auf die Raumanteile an Stickstoff, Wasserstoff und Ammoniak

Druck	1 at		200 at		1000 at	
Temperatur	$N_2 + H_2$	NH_3	$N_2 + H_2$	NH_3	$N_2 + H_2$	NH_3
200 °C	84,7 %	15,3 %	14,2%	85,8%	1,7%	98,3%
300 °C	97,82%	2,18%	37,2%	62,8%	7,4%	92,6%
400 °C	99,56%	0,44%	63,7%	36,3%	20,2%	79,8%
500 °C	99,87%	0,13%	82,4%	17,6%	42,5%	57,5%
600 °C	99,95%	0,05%	91,7%	8,3%	69,6%	31,4%
700 °C	99,98%	0,02%	95,9%	4,1%	87,1%	12,9%

Wir erkennen, daß die Reaktionsbedingungen Druck und Temperatur die Lage des Gleichgewichts beeinflussen.

- *Wie wird bei der Ammoniaksynthese, die unter Volumenabnahme verläuft, bei gleichbleibender Temperatur mit steigendem Druck das Gleichgewicht verlagert?*

  Zeichnen Sie unter Benutzung der Werte aus Tabelle 19 ein Diagramm, aus dem bei verschiedenen Drücken und einer Temperatur von 500 °C die jeweilige Ammoniakausbeute abzulesen ist!

- *Was ist hinsichtlich der Verschiebung des Gleichgewichts bei der exothermen Ammoniaksynthese festzustellen, wenn bei unverändertem Druck die Temperatur steigt?*
  Zeichnen Sie ein weiteres Diagramm, aus dem die verschiedenen Temperaturen bei einem Druck von 200 at entsprechende Ammoniakausbeute ersichtlich ist!

Steigender Druck begünstigt die Ammoniakbildung, weil diese Reaktion unter Volumenabnahme verläuft. Man sagt, das Gleichgewicht wird zugunsten des Reaktionsproduktes (Ammoniak) verschoben. Mit steigender Temperatur wird die Ammoniakausbeute geringer, da die Zerlegung des Ammoniaks unter Wärmeverbrauch vor sich geht. Wir sagen, das Gleichgewicht wird auf die Seite der Ausgangsstoffe (Wasserstoff, Stickstoff) verschoben.
Zusammenfassend stellen wir für die Bildung und Zerlegung von Ammoniak fest: Bei Energiezufuhr (Druck, Temperatur) verlagert sich das Gleichgewicht in Richtung der Reaktion, die unter Verbrauch der zugeführten Energie verläuft (unter Volumenabnahme, unter Wärmeverbrauch). Diese Gesetzmäßigkeit ist im **Prinzip von Le Chatelier** ausgedrückt.
Die bei der Bildung und Zerlegung von Ammoniak beobachteten Zusammenhänge zwischen den Reaktionsbedingungen Druck und Temperatur und der Lage des chemischen Gleichgewichts treten bei allen umkehrbaren Gasreaktionen auf.
Diesen gesetzmäßigen Zusammenhang entdeckte der französische Chemiker Henry Louis Le Chatelier im Jahre 1885.
Die Lage des Gleichgewichts kann in der chemischen Gleichung besonders gekennzeichnet werden. In Richtung der Stoffe, nach denen das Gleichgewicht verschoben ist, wird der Reaktionspfeil stark ausgezogen. Für die Bildung und die Zerlegung

von Ammoniak unter den Reaktionsbedingungen von 200 at und 200 °C wird dann geschrieben:

$$N_2 + 3\,H_2 \xleftarrow{200\text{ at};\ 200\,^\circ C} 2\,NH_3 \qquad (4)$$

● *Kennzeichnen Sie die Lage des Gleichgewichts bei einem Druck von 1 at und 300 °C!*

Die Geschwindigkeit, mit der sich das chemische Gleichgewicht einstellt, kann beeinflußt werden. Beim Erwärmen wird ein chemischer Vorgang beschleunigt. Messungen bestätigen, daß bei einer Temperaturerhöhung um 10 °C die Reaktionsgeschwindigkeit verdoppelt bis vervierfacht wird. Geeignete Katalysatoren können die Reaktionsgeschwindigkeit ebenfalls erhöhen. Das Gleichgewicht stellt sich dann beschleunigt ein.

▶ **Druck und Temperatur bestimmen die Lage des chemischen Gleichgewichts. Bei Druckerhöhung verschiebt sich das chemische Gleichgewicht nach der Seite der Reaktion, die unter Volumenabnahme vonstatten geht. Durch Temperaturerhöhung verlagert sich das chemische Gleichgewicht nach der Seite der Reaktion, die unter Wärmeverbrauch verläuft (Prinzip von Le Chatelier). Es wird außerdem die Einstellung des chemischen Gleichgewichts beschleunigt. Dazu dient auch die Anwendung von Katalysatoren.**

4. Großtechnische Herstellung. Die Ammoniaksynthese wurde in Deutschland entwickelt. Der Chemiker Fritz Haber (Abb. 45) erforschte in Laboratoriumsversuchen die chemischen Grundlagen des Verfahrens. Die großtechnische Durchführung der Synthese wurde in den Jahren 1908 bis 1913 von Carl Bosch verwirklicht. Das Verfahren heißt nach seinen Erfindern **Haber-Bosch-Verfahren.**

a) Physikalische und chemische Grundlagen. Die Ausgangsstoffe für die großtechnische Ammoniaksynthese, Stickstoff und Wasserstoff, sind im Generatorgas beziehungsweise im Wassergas enthalten.



Abb. 45 Fritz Haber

● *Stellen Sie die chemischen Gleichungen für die Generator- und Wassergasherstellung auf!*

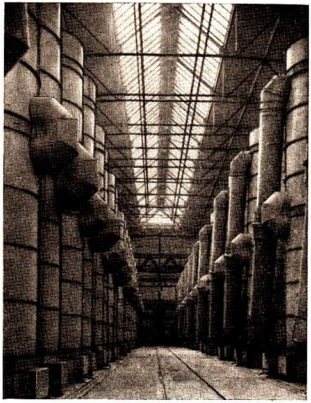
Beide Gase werden gemischt. Dieses Mischgas enthält neben Stickstoff und Wasserstoff vor allem Kohlenmonoxid, etwas Kohlendioxid und gasförmige Schwefelverbindungen.

Zunächst entfernt man die Schwefelverbindungen, da sie die Katalysatoren schädigen. Dann wird Kohlenmonoxid **konvertiert**[1], indem es sich mit Wasserdampf bei einer Temperatur von etwa 500 °C an einem Eisenoxidkatalysator umsetzt:

$$CO + H_2O \xrightleftharpoons{\text{Kat.};\ 500\,^\circ C} CO_2 + H_2 \qquad Q = -10\text{ kcal}.$$

● *Kennzeichnen Sie diese Umsetzung als Redoxreaktion!*

[1] convertere (lateinisch) = umwandeln



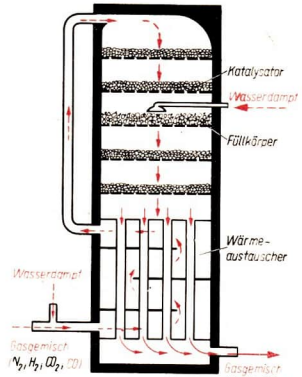


Abb. 47 Wasserstoffkontaktofen

Abb. 46 Wasserstoff-Kontaktöfen im VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht"

Kohlendioxid löst sich unter erhöhtem Druck sehr leicht in Wasser. Es wird daher durch eine **Druckwasserwäsche** aus dem Synthesegas entfernt.
Reste an Kohlenmonoxid und Kohlendioxid werden bei einer **Feinreinigung** chemisch gebunden. Es entsteht dann ein geeignet zusammengesetztes, sehr reines Gasgemisch von Stickstoff und Wasserstoff, das zu Ammoniak umgesetzt wird.

● *Unter welchen Bedingungen könnte man eine hohe Ausbeute an Ammoniak erzielen?*

Die Reaktion von Stickstoff und Wasserstoff zu Ammoniak verläuft bei niedrigen Temperaturen mit geringer Geschwindigkeit. Unter diesen Bedingungen stellt sich das Gleichgewicht nur langsam ein. Zur Beschleunigung der Reaktion wird in der Technik ein **Mischkatalysator** angewendet, der aus Eisen und geringen Zusätzen anderer Stoffe besteht. Da der Katalysator aber erst bei Temperaturen über 400 °C wirkt, muß die bei diesen Temperaturen ungünstigere Gleichgewichtslage durch höheren Druck ausgeglichen werden. Der Druck läßt sich aber wegen der steigenden Anforderungen an das Material der Reaktionsräume und Rohrleitungen nicht unbegrenzt steigern.
Die Syntheseanlagen der Deutschen Demokratischen Republik im VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht" arbeiten bei einer durchschnittlichen Temperatur von 500 °C und 240 at Druck. Die theoretische Ausbeute beträgt 20% Ammoniak im Reaktionsgemisch.
b) Technische Durchführung. In der Deutschen Demokratischen Republik wird das Synthesegas für die Ammoniaksynthese vorwiegend aus Braunkohlenschwelkoks, Luft und Wasserdampf in Winkler-Generatoren erzeugt.

● *Beschreiben Sie den Bau und die Arbeitsweise des Winkler-Generators!*

Nach der Entschwefelung wird das Synthesegas zur Konvertierung in **Wasserstoff-Kontaktöfen** (Abb. 46) geleitet. Es sind zylindrische Türme, in die unten je ein **Wärmeaustauscher** eingebaut ist. Im oberen Raum liegt auf Horden der Katalysator (Abb. 47). Im Wärmeaustauscher strömt das Mischgas zusammen mit Wasserdampf nach oben und erwärmt sich an den Rohren des Wärmeaustauschers, in denen heißes, konvertiertes Gas nach unten abgeführt wird. Beide Gasgemische werden also im **Gegenstrom** aneinander vorbeigeführt. Dabei nehmen das Mischgas und der Wasserdampf durch die Rohrwände einen Teil der Wärme des konvertierten Gases auf, das sich abkühlt. Es erübrigt sich, das umzusetzende Gasgemisch durch Zufuhr von Wärmeenergie bis auf die Reaktionstemperatur vorzuwärmen und das konvertierte Gas abzukühlen. Dieser kontinuierliche Wärmeaustausch erhöht die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens.

Beim Wärmeaustausch nimmt ein kaltes Gas oder Gasgemisch einen Teil der Wärme eines heißen Gases oder Gasgemisches auf.

Im oberen Teil des Wasserstoff-Kontaktofens findet die Konvertierung statt. Durch abermaligen Zusatz von Wasserdampf wird das Mengenverhältnis von Ausgangsstoffen und Reaktionsprodukten so geändert, daß sich das chemische Gleichgewicht weiter zugunsten der Reaktionsprodukte verschiebt.

Abb. 48 Waschtürme der Druckwasserwäsche im VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht"

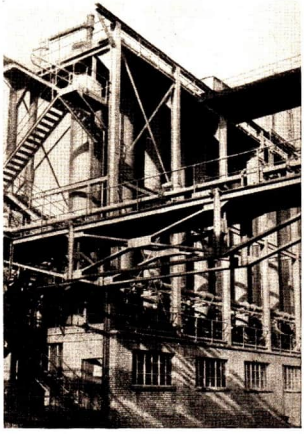
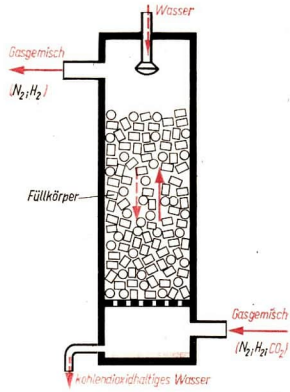


Abb. 49 Waschturm



Die Wasserstoff-Kontaktöfen sind monatelang kontinuierlich ohne Wartung in Betrieb; das ist ein Beispiel für den hohen Stand der Automatisierung in Betrieben der chemischen Industrie.

Die Druckwasserwäsche wird in hohen **Waschtürmen** (Abb. 48 und 49) vorgenommen, die **Füllkörper** aus Steinzeug enthalten. Füllkörper haben die Form kurzer, dickwandiger Hohlzylinder. Das Gas wird auf 25 at komprimiert und von unten in den Waschturm eingeleitet. Von oben her rieselt unter Druck Wasser über die Füllkörper und benetzt ihre Oberfläche. Die Anwendung von Druck und die Oberflächenvergrößerung mit Hilfe von Füllkörpern begünstigen das Lösen des Kohlendioxids in Wasser.

Das Synthesegas wird anschließend stufenweise mit starken **Kompressoren** auf etwa 200 at verdichtet und dann von den Resten an Kohlendioxid und Kohlenmonoxid in einer Feinreinigungsanlage befreit.

Die chemische Umsetzung des gereinigten Synthesegases geht im **Ammoniak-Kontaktofen** (Abb. 50) vor sich. Ein Ammoniak-Kontaktofen ist rohrförmig und hat eine Höhe von 12 m bei einem Außendurchmesser von 1 m. Der Ofen besteht aus einem Stahlmantel, der innen mit einem für Wasserstoff undurchlässigen Futterrohr aus kohlenstoffarmem Eisen ausgekleidet ist.

- *Beschreiben Sie den weiteren Aufbau des Ofens an Hand von Abbildung 51! Welchen Weg nehmen das Synthesegas und das Reaktionsgemisch im Ammoniak-Kontaktofen?*

Abb. 50 Einbau eines Ammoniak-Kontaktofens im VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht"

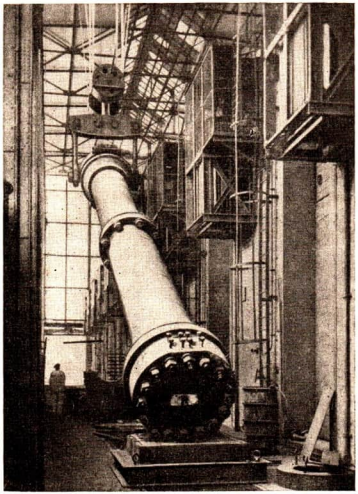
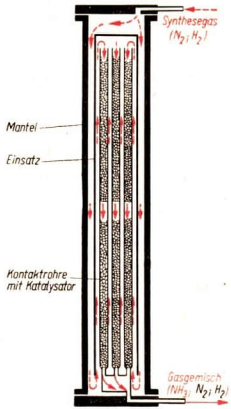


Abb. 51 Ammoniak-Kontaktofen



Das Synthesegas wird im Ammoniak-Kontaktofen zunächst auf 400 bis 450 °C vorgewärmt und dann in Kontaktrohren umgesetzt. Die Reaktion verläuft exotherm. Die frei werdende Wärme geht zum Teil auf das Synthesegas über.

● *An welchen Stellen wird im Ammoniak-Kontaktofen Wärme ausgetauscht?*

Die Leistung eines Ammoniak-Kontaktofens beträgt etwa 85 t Ammoniak am Tage. Aus dem Gasgemisch, das den Ammoniak-Kontaktofen verläßt, müssen Wasserstoff und Stickstoff beziehungsweise Ammoniak abgetrennt werden. Der Ammoniakanteil beträgt in der Praxis etwa 12%, weil das Synthesegas nur etwa eine halbe Minute am Katalysator verweilt und sich während dieser Zeit das Gleichgewicht mit der zu erwartenden theoretischen Ausbeute noch nicht ganz eingestellt hat. Das Ammoniak wird in einem **Tiefkühler**, in dem es selbst als Kühlmittel dient, verflüssigt und in einem **Abscheider** aus dem Gasgemisch entfernt (Abb. 52). Stickstoff und Wasserstoff werden dem Synthesegas wieder zugesetzt und erneut in den Ammoniak-Kontaktofen geführt. Dieses Prinzip gestattet es, die Ausgangsstoffe restlos auszunutzen. Es ist ein Beispiel für das **Kreislaufprinzip**.

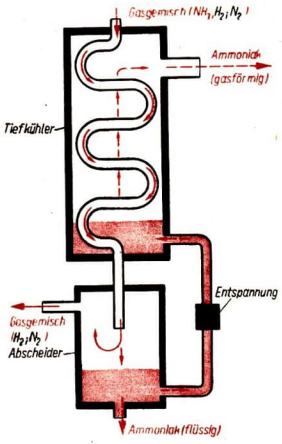


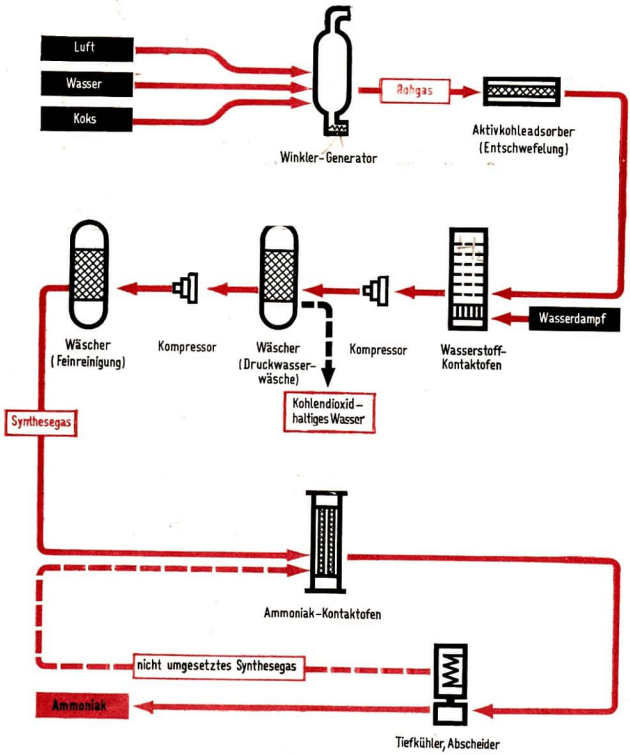
Abb. 52 Tiefkühler und Abscheider

Das abgeschiedene flüssige Ammoniak wird in Lagerkesseln gespeichert und in Kesselwagen versandt.
Ein zusammenfassender Überblick über das Haber-Bosch-Verfahren ist mit Abbildung 53 gegeben.

▶ **Ammoniak wird großtechnisch nach dem Haber-Bosch-Verfahren hergestellt. Das Synthesegas erzeugen wir in der Deutschen Demokratischen Republik in Winkler-Generatoren. Die enthaltenen Schwefelverbindungen, das Kohlenmonoxid und Kohlendioxid werden in umfangreichen Reinigungsanlagen entfernt.**
Die Umsetzung des Synthesegases erfolgt im Ammoniak-Kontaktofen bei etwa 240 at und 500 °C an einem Mischkatalysator. Durch Anwendung des Kreislaufprinzips werden die Ausgangsstoffe Wasserstoff und Stickstoff restlos ausgenutzt.

5. Verwendung. Ammoniak gehört zu den wichtigsten Ausgangsstoffen in der chemischen Produktion. Der größte Teil des erzeugten Ammoniaks wird für die Herstellung von stickstoffhaltigen Düngemitteln verwendet.
Die Salpetersäureherstellung in unserer Republik geht von Ammoniak aus. Ammoniak ist ferner für die Synthese von Harnstoff und für die Erzeugung von Soda nach dem Ammoniak-Soda-Verfahren erforderlich. Flüssiges Ammoniak dient in Kühlmaschinen als Kühlmittel.

Abb. 53
Ammoniaksynthese
Fließbild



Ammoniumverbindungen

Ammoniumhydroxidlösung läßt sich, wie jede andere Base, neutralisieren.

● *Wie lautet die allgemeine Gleichung für die Neutralisation einer Base mit einer Säure?*

34

Verdünnte Ammoniumhydroxidlösung wird in einem Reagenzglas mit einigen Tropfen Phenolphthaleinlösung versetzt und dann durch tropfenweise Zugabe von verdünnter Salzsäure neutralisiert. Einen Teil der neutralen Lösung dampfen wir in einer Porzellanschale vorsichtig ein.

Als Rückstand verbleibt nach dem Eindampfen der Lösung von Versuch 34 ein weißes Salz. Es ist das Ammoniumsalz der Salzsäure, das **Ammoniumchlorid NH_4Cl**. Ammoniumchlorid wird auch als Salmiak bezeichnet.
Die chemische Gleichung für die Neutralisation von Ammoniumhydroxidlösung mit Salzsäure lautet in der Ionenschreibweise:

$$NH_4^+ + OH^- + H^+ + Cl^- \rightarrow H_2O + NH_4^+ + Cl^-.$$

Ammoniumchlorid entsteht auch durch Reaktion von Ammoniak mit Chlorwasserstoff.

35

Ein mit Ammoniak und ein mit Chlorwasserstoff gefüllter Standzylinder werden mit Glasplatten abgedeckt. Der mit Chlorwasserstoff gefüllte Standzylinder wird mit seiner Öffnung auf den mit Ammoniak gefüllten, aufrecht stehenden Standzylinder gestellt. Dann werden die Verschlußplatten weggezogen.
Beobachten Sie die Umsetzung beider Gase!

Bei der Reaktion von Ammoniak mit Chlorwasserstoff entsteht ein weißer Rauch, der sich als feinverteilter Belag absetzt:

$$NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl.$$

Diese Umsetzung dient zum Nachweis von Ammoniak beziehungsweise von Chlorwasserstoff.

36

a) Über Ammoniumhydroxidlösung, die auf eine Uhrglasschale gegossen ist, wird ein mit konzentrierter Salzsäure benetzter Glasstab gehalten.
b) Konzentrierte Salzsäure wird in eine Porzellanschale gegeben, über die wir einen Glasstab mit Ammoniumhydroxidlösung führen.

● *Drücken Sie die ablaufenden Umsetzungen in chemischen Gleichungen aus!*

Ammoniumhydroxid und Ammoniak bilden mit Kohlensäure **Ammoniumkarbonat $(NH_4)_2CO_3$**, mit Schwefelsäure **Ammoniumsulfat $(NH_4)_2SO_4$**. Ammoniumsulfat ist ein wichtiges Stickstoffdüngemittel. Seine Herstellung geht bei uns in der Deutschen Demokratischen Republik von Ammoniumkarbonat und von Kalziumsulfat $CaSO_4$ aus.

37

Zu 25 ml Ammoniumhydroxidlösung, die sich in einem hohen, schlanken Meßzylinder befinden, wird eine Aufschlämmung von 5 g Kalziumsulfat in 75 ml Wasser gegeben. Wir leiten 15 Minuten lang einen starken Kohlendioxidstrom ein. Die Lösung wird anschließend filtriert. Einen Teil des Filtrates dampfen wir in einer Porzellanschale ein.

● *Wie kann man in einer Probe des Filterrückstandes Kalzium- und Karbonationen nachweisen?*

Die Lösung von Versuch 37 erwärmt sich infolge der Bildung von Wasser beim Einleiten von Kohlendioxid in Ammoniumhydroxidlösung:

$$2\ NH_4OH + CO_2 + H_2O \rightarrow 2\ H_2O + 2\ NH_4^+ + CO_3^{2-}.$$

Ammonium- und Karbonationen reagieren weiter mit Kalzium- und Sulfationen, dabei fällt Kalziumkarbonat aus:

$$Ca^{2+} + SO_4^{2-} + 2\ NH_4^+ + CO_3^{2-} \rightarrow CaCO_3\downarrow + 2\ NH_4^+ + SO_4^{2-}.$$

Beim Eindampfen der Lösung bleibt Ammoniumsulfat $(NH_4)_2SO_4$ zurück.
Die Ammoniumverbindungen lassen sich verhältnismäßig einfach nachweisen.

38

Eine Probe Ammoniumsulfat und Proben anderer Ammoniumsalze werden in kleinen Bechergläsern mit konzentrierter Natriumhydroxidlösung übergossen. Wir decken die Bechergläser mit Uhrglasschalen ab, auf deren Unter- und Oberseite angefeuchtetes rotes Lackmuspapier aufgelegt wurde. Außerdem wird auf Ammoniak geprüft.

● *Beobachten Sie die Lackmuspapierstreifen und den mit Salzsäure benetzten Glasstab! Untersuchen Sie nach Versuch S 12 Verbindungen auf Gehalt an Ammoniumionen!*

Bei den Umsetzungen der Ammoniumsalze mit Natrium- oder Kaliumhydroxidlösung entweicht Ammoniak:

$$2\ NH_4^+ + SO_4^{2-} + 2\ Na^+ + 2\ OH^- \rightarrow 2\ NH_3\uparrow + 2\ H_2O + 2\ Na^+ + SO_4^{2-}.$$

● *Stellen Sie die chemische Gleichung in Ionenschreibweise für die Umsetzung von Ammoniumchlorid mit Kaliumhydroxidlösung auf!*

Das Ammoniumhydroxid wird aus seinen Salzen durch starke Basen verdrängt und zerfällt weitgehend in Ammoniak und Wasser, wobei Ammoniak entweicht. Hierauf beruht der Nachweis von Ammoniumverbindungen.
Ammoniumsalze sind in Wasser leicht löslich. Sie sind in Ammonium- und Säurerestionen dissoziiert. Die Dissoziation von Ammoniumsulfat zum Beispiel kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$(NH_4)_2SO_4 \rightarrow 2\ NH_4^+ + SO_4^{2-}.$$

● *Geben Sie die Gleichungen für die Dissoziation weiterer Ammoniumsalze an!*

Ammoniumsalze zersetzen sich beim Erhitzen.

39

Einige Körnchen Ammoniumchlorid werden in einem mit einem Wattebausch verschlossenen Reagenzglas allmählich erhitzt. Wir prüfen die aus dem Reagenzglas entweichenden Gase zunächst mit Chlorwasserstoff, nach weiterem Erhitzen mit Ammoniumhydroxidlösung.

Beobachten Sie die Vorgänge im Reagenzglas und an der Öffnung des Reagenzglases!

Ammoniumchlorid sublimiert beim Erhitzen und zerfällt. Aus dem Reagenzglas entweicht zunächst das leichtflüchtige Ammoniak, später dann Chlorwasserstoff:

$$NH_4Cl \xrightarrow{\text{Erhitzen}} NH_3 + HCl.$$

Ammoniumchlorid wird als Lötstein zum Reinigen von Lötkolben verwendet. Der Lötkolben besteht aus Kupfer. Seine Schneide überzieht sich beim Erhitzen an der Luft mit einer Schicht aus Kupfer(II)-oxid, die den Lötvorgang stört. Daher muß die Schneide des erhitzten Lötkolbens vor Gebrauch über den Lötstein gestrichen werden. Das Kupfer(II)-oxid reagiert mit dem entstehenden Chlorwasserstoff. Es entsteht Kupfer(II)-chlorid, das verdampft. Spuren davon färben die Oberfläche des Lötsteins grün.

- *Geben Sie die chemischen Gleichungen für die Vorgänge an, die beim Reinigen eines Lötkolbens ablaufen!*
  Wie lautet die chemische Gleichung für die Zersetzung des Ammoniumkarbonats, das als Hauptbestandteil in dem zum Backen verwendeten Hirschhornsalz enthalten ist?

Die leichtlöslichen Ammoniumsalze sind in wäßriger Lösung in einfach positiv geladene Ammoniumionen und negativ geladene Säurerestionen dissoziiert. Bei der Umsetzung von Ammoniumsalzen mit schwerflüchtigen Hydroxiden entweicht Ammoniak (Nachweis von Ammoniumionen). Ammoniumsalze werden beim Erhitzen zersetzt.

Stickstoffoxide und Salpetersäure

Stickstoff ist gegenüber Sauerstoff maximal fünfwertig. Es ist demnach ein Stickstoffoxid zu erwarten, das die Formel N_2O_5 hat. Von ihm wird eine Sauerstoffsäure, die **Salpetersäure HNO_3**, abgeleitet.

- *Erklären Sie, daß das Stickstoffpentoxid das Anhydrid der Salpetersäure ist! Welche Oxydationsstufe hat Stickstoff im Stickstoffpentoxid und in der Salpetersäure?*
  Was schließen Sie aus der Stellung des Stickstoffs im Periodensystem hinsichtlich der Stärke der Salpetersäure im Vergleich zu der von Kohlensäure und Phosphorsäure?

Die auf Grund der Kenntnis des Gesetzes der Periodizität gegebenen Voraussagen sollen nunmehr praktisch geprüft werden.

1. Eigenschaften. Wir untersuchen die Eigenschaften der verdünnten sowie der konzentrierten Salpetersäure und lernen Stickstoffoxide kennen.

a) Verdünnte Salpetersäure. Die Salpetersäure ist in verdünntem Zustand nahezu völlig in einfach positiv geladene Wasserstoffionen und einfach negativ geladene **Nitrationen NO_3^-** dissoziiert.

● *Stellen Sie die Gleichung für die Dissoziation der Salpetersäure auf!*

40

a) Proben von Magnesium, Kupfer, Magnesiumoxid und Kupfer(II)-oxid werden in Reagenzgläsern mit verdünnter Salpetersäure übergossen.

b) Zwei Milliliter verdünnte Natriumhydroxidlösung, die mit einigen Tropfen Phenolphthaleinlösung versetzt sind, werden im Reagenzglas durch tropfenweise Zugabe von verdünnter Salpetersäure neutralisiert.

c) Ammoniak wird bis zur Neutralisation in verdünnte Salpetersäure eingeleitet. Als Indikator setzen wir einige Tropfen Lackmuslösung zu.

Beobachten Sie, ob bei der Reaktion der Metalle mit verdünnter Salpetersäure Gasentwicklung auftritt!

Soweit eine Umsetzung stattfindet, werden kleine Proben der Lösungen im Reagenzglas eingedampft.

Beurteilen Sie die Rückstände!

Verdünnte Salpetersäure ist farb- und geruchlos. Unedle Metalle, Metalloxide und Hydroxide sowie Ammoniak setzen sich mit ihr zu Salzen, den **Nitraten**, um. Sie enthalten das Säurerestion der Salpetersäure, das Nitration.

● *Geben Sie für die Ionenreaktionen von Versuch 40 die Gleichungen an!*
Stellen Sie Nitrate nach der Anleitung für Versuch S 16 dar!

Verdünnte Salpetersäure weist die charakteristischen chemischen Eigenschaften aller verdünnten Säuren auf.

▶ **Verdünnte Salpetersäure ist fast vollständig in einfach positiv geladene Wasserstoff- und einfach negativ geladene Nitrationen NO_3^- dissoziiert. Sie gehört deshalb zu den starken Säuren. Sie setzt sich mit Metallen, Metalloxiden und Hydroxiden zu Salzen, den Nitraten, um.**

b) Konzentrierte Salpetersäure und Stickstoffoxide. Die konzentrierte Salpetersäure unterscheidet sich in einigen Eigenschaften wesentlich von der verdünnten Salpetersäure.

41

Eine Vorratsflasche mit roter, rauchender Salpetersäure wird unter dem Abzug für kurze Zeit geöffnet.

Stellen Sie die Farbe der stark konzentrierten Salpetersäure fest!
Was beobachten Sie nach dem Öffnen der Vorratsflasche?

42

In zwei Milliliter konzentrierter Salpetersäure, die in ein Reagenzglas gefüllt sind, geben wir ein Stück glimmende Holzkohle.

Beobachten Sie die Einwirkung der konzentrierten Säure auf die glimmende Kohle!

Konzentrierte Salpetersäure, eine farblose Flüssigkeit, zerfällt bei Raumtemperatur unter Lichteinwirkung. Es entsteht braunes **Stickstoffdioxid NO_2.**

● *Welche Oxydationsstufe hat Stickstoff im Stickstoffdioxid?*

Stickstoffdioxid löst sich in Salpetersäure, die dann gelbe, bei größerer Konzentration rotbraune Farbe erhält. Das aus der konzentrierten Salpetersäure und aus der konzentrierten, roten rauchenden Salpetersäure entweichende Stickstoffdioxid ist sehr giftig, weil es auf die Atemorgane, besonders die Lunge, ätzend wirkt und das Nervensystem schädigt.

Äußerste Vorsicht beim Arbeiten mit konzentrierter Salpetersäure! Sie wirkt stark ätzend!
Vorsicht! Stickstoffdioxid ist giftig. Es darf nicht eingeatmet werden.

Die stark konzentrierte Salpetersäure gibt leicht Sauerstoff ab, der die Verbrennung von Holzkohle fördert.
Die Entstehung von Sauerstoff durch Zerfall der konzentrierten Salpetersäure läßt sich durch folgende Gleichung angeben:

$$4\ HNO_3 \rightarrow 2\ H_2O + 4\ NO_2 + O_2\uparrow.$$

Die konzentrierte Säure ist wegen der Sauerstoffabgabe ein starkes Oxydationsmittel. Deshalb ist sie auch feuergefährlich; sie kann leichtentflammbare Stoffe, wie Stroh oder Holzwolle, entzünden. Flaschen mit Salpetersäure dürfen nur durch Glaswolle, nicht aber mit brennbaren Stoffen, geschützt werden.
Konzentrierte Salpetersäure wirkt stark ätzend. Sie zersetzt Eiweiße und hinterläßt deshalb auf der Haut gelbe Flecke. Textilgewebe aus tierischen Fasern, wie Wolle und Naturseide, werden ebenfalls zerstört. Die oxydierende Wirkung der konzentrierten und der nur wenig verdünnten Salpetersäure ist für die Umsetzung mit Metallen ausschlaggebend.

43
Man läßt halbkonzentrierte Salpetersäure auf Kupferspäne einwirken. Das entstehende Gas wird in einem Standzylinder pneumatisch aufgefangen (Abb. 54).
Beobachten Sie die in der Saugflasche verbleibende Lösung, das Gas in der Saugflasche und im Standzylinder!

44
Der Standzylinder mit dem bei Versuch 43 aufgefangenen Gas wird mit einer Glasplatte unter Wasser abgeschlossen. Wir lassen dann das Gas in die Luft entweichen.
Welche Farbe hat das entweichende Gas?
Die Flüssigkeit im Standzylinder wird mit blauer Lackmuslösung geprüft.

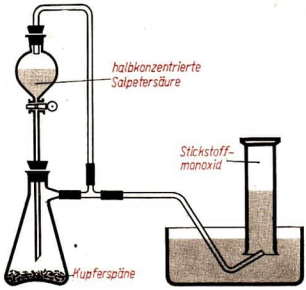


Abb. 54 Reaktion von Salpetersäure mit Kupfer

Im Unterschied zu den uns bekannten Säuren setzt sich konzentrierte oder wenig verdünnte Salpetersäure mit dem Halbedelmetall Kupfer um. Es entstehen blaue Kupfernitratlösung, farbloses **Stickstoffmonoxid NO** und Wasser:

$$3\ Cu + 8\ H^+ + 8\ NO_3^- \rightarrow 3\ Cu^{2+} + 6\ NO_3^- + 2\ NO\uparrow + 4\ H_2O.$$

● *Kennzeichnen Sie diese Reaktion als Redoxvorgang! Welche Oxydationsstufen werden beim Stickstoff angetroffen? Welche Bindungswertigkeit hat Stickstoff im Stickstoffmonoxid?*

Das farblose, ebenfalls giftige Stickstoffmonoxid verbindet sich bei Versuch 43 mit dem Sauerstoff der Luft, der im Gasentwickler enthalten ist, zu Stickstoffdioxid.

● *Charakterisieren Sie beide Reaktionen und stellen Sie dazu die chemischen Gleichungen auf!*

Wenn Stickstoffdioxid ohne Anwesenheit von Sauerstoff mit Wasser reagiert, entstehen Stickstoffmonoxid und Salpetersäure:

$$3\ NO_2 + H_2O \rightarrow NO + 2\ HNO_3.$$

● *Welche Reaktion läuft ab, wenn Stickstoffmonoxid bei Versuch 44 aus dem Standzylinder entweicht?*
Vergleichen Sie die wichtigsten Eigenschaften von Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid in einer Tabelle!

In ähnlicher Weise wie auf Kupfer wirkt konzentrierte oder wenig verdünnte Salpetersäure auf die noch edleren Metalle Quecksilber und Silber ein. Nur Gold und Platin werden von ihr nicht angegriffen.

● *Untersuchen Sie die Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure auf Zink (Versuch S 15).*

▶ **Konzentrierte Salpetersäure ist eine gelbliche Flüssigkeit, die unter Lichteinwirkung in braunes Stickstoffdioxid NO_2, Wasser und Sauerstoff zerfällt. Sie wirkt als starkes Oxydationsmittel und setzt sich mit Halbedel- und Edelmetallen (außer Gold und Platin) zu Nitraten um. Dabei entstehen je nach Versuchsbedingungen Stickstoffmonoxid NO oder Stickstoffdioxid NO_2.**

2. Technische Herstellung. Sauerstoffsäuren entstehen, wenn sich Nichtmetalloxide mit Wasser umsetzen. Bei der Herstellung von Salpetersäure muß also zunächst Stickstoff oxydiert werden. Elementarer Stickstoff verbindet sich erst bei Temperaturen über 1000 °C mit Sauerstoff. Selbst bei Temperaturen über 2500 °C wird nur verhältnismäßig wenig Stickstoff oxydiert. Verfahren, die auf dieser Reaktion beruhen, haben bei uns keine technische Bedeutung.
In unserer chemischen Industrie werden Stickstoffoxide zur Herstellung von Salpetersäure nach dem **Ostwald-Verfahren** erzeugt.
a) Chemische Grundlagen. Dem deutschen Chemiker Wilhelm Ostwald gelang es im Jahre 1908, durch Verbrennung von Ammoniak Stickstoffoxide und Wasser zu erhalten. Ostwald wendete einen Katalysator und Sauerstoff an.

45
In der Versuchsanordnung nach Abbildung 55 wird Ammoniak mit Luft über einen er-

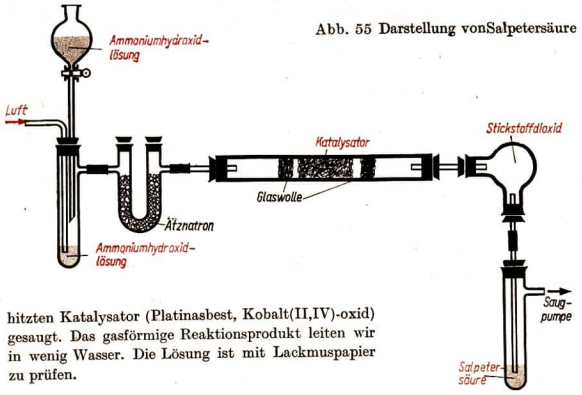


Abb. 55 Darstellung vonSalpetersäure

hitzten Katalysator (Platinasbest, Kobalt(II,IV)-oxid) gesaugt. Das gasförmige Reaktionsprodukt leiten wir in wenig Wasser. Die Lösung ist mit Lackmuspapier zu prüfen.

Ammoniak wird bei Anwesenheit eines geeigneten Katalysators und Sauerstoff zu Stickstoffmonoxid und Wasser oxydiert. Wir sprechen in diesem Fall von einer **katalytischen Oxydation**. Das Stickstoffmonoxid verbindet sich bei Versuch 45 mit weiterem Sauerstoff der Luft zu Stickstoffdioxid.

$$4\,NH_3 + 5\,O_2 \xrightarrow{\text{Kat.}} 4\,NO + 6\,H_2O \qquad Q = -216\,\text{kcal},$$

$$2\,NO + O_2 \rightarrow 2\,NO_2 \qquad Q = -\,27\,\text{kcal}.$$

● *Erklären Sie, weshalb es sich bei diesen Umsetzungen um Redoxvorgänge handelt!*

Stickstoffdioxid wird bei Versuch 45 zusammen mit Sauerstoff in Wasser geleitet. Es bildet sich Salpetersäure:

$$4\,NO_2 + O_2 + 2\,H_2O \rightarrow 4\,HNO_3$$

● *Ermitteln Sie, ob es sich bei diesem Vorgang um eine Redoxreaktion handelt!*

b) Technische Durchführung. Die Ausgangsstoffe für die Herstellung von Salpetersäure, Ammoniak und gereinigte Luft, werden im geeigneten Verhältnis miteinander gemischt, vorgewärmt und in **Ammoniak-Verbrennungsöfen** aus Stahl geleitet (Abb. 56 und Abb. 57). Die Öfen haben einen größten Durchmesser von etwa 3 m. Dort befinden sich ein Kobalt- und ein Platinkatalysator. Das Reaktionsgemisch muß sehr schnell durch die Katalysatorenschichten hindurchströmen, weil sonst bei diesen Temperaturen Stickstoffmonoxid wieder zerfällt. Aus diesem Grunde müssen auch die entstehenden stickstoffmonoxidhaltigen Gase, die eine Temperatur von etwa 800 °C haben, plötzlich abgekühlt werden. Die Wärme wird von Wasser aufgenommen und dann weiter genutzt.

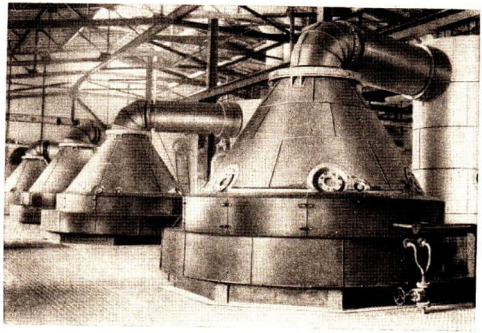


Abb. 56 Ammoniak-Verbrennungsöfen im VEB Farbenfabrik Wolfen

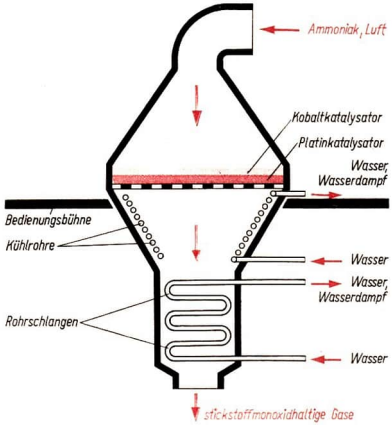


Abb. 57 Ammoniak-Verbrennungsofen

Die weiteren Umsetzungen, die vom Stickstoffmonoxid bis zur Salpetersäure führen, werden in einem System von **Absorptionstürmen** (Abb. 58) vorgenommen. Diese großen Stahl- und Steinzeugtürme haben je einen Rauminhalt von 800 m³ und enthalten Füllkörper. Dem jeweils den Absorptionstürmen unten zugeführten Gasstrom rieselt im Gegenstrom von oben Wasser beziehungsweise in ihrer Konzentration von Turm zu Turm zunehmende Salpetersäure entgegen. Es entsteht eine 50%ige Säure.

Das gesamte Verfahren ist kontinuierlich.

Die 50%ige Salpetersäure wird unter Verwendung von wasserentziehender, konzentrierter Schwefelsäure weiter konzentriert. Das Endprodukt ist die rote, rauchende, 98%ige Salpetersäure.

● *Fertigen Sie eine schematische Übersicht über das Ostwald-Verfahren an, in der folgendes enthalten ist: Gliederung des Verfahrens, Reaktionsapparate, chemische Vorgänge!*

▶ **Salpetersäure wird nach dem Ostwald-Verfahren hergestellt. Es beruht auf der katalytischen Oxydation von Ammoniak in Ammoniak-Verbrennungsöfen. Das gebildete Stickstoffmonoxid wird zu Stickstoffdioxid oxydiert und dieses mit Wasser und Sauerstoff zu Salpetersäure umgesetzt.**

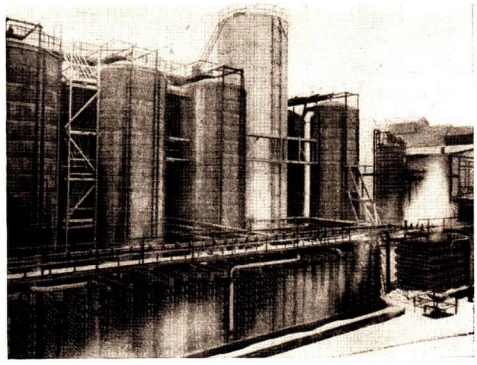


Abb. 58 Absorptionstürme im VEB Elektrochemisches Kombinat Bitterfeld

3. Verwendung. Salpetersäure gehört zu den bedeutendsten Grundchemikalien. Der größte Teil der erzeugten Salpetersäure mittlerer Konzentration wird direkt zu Düngemitteln verarbeitet. Konzentrierte Salpetersäure dient, meist im Gemisch mit konzentrierter Schwefelsäure, zur Herstellung vieler organisch-chemischer Produkte. Sie ist ein wichtiger Ausgangsstoff in Farbstoff-, Plast- und Sprengstoffwerken. Da sich Salpetersäure mit Silber zu Silbernitrat umsetzt, Gold jedoch nicht angreift, wird sie zum Trennen von Silber und Gold benutzt. Die Salpetersäure wird daher auch Scheidewasser genannt.

Salpetersäure dient unter anderem zur Herstellung von Düngemitteln, Plasten, Farbstoffen und Explosivstoffen.

Nitrate

1. Eigenschaften. Die Nitrate sind in Wasser leicht löslich und dissoziieren vollständig in die Kationen und in die Nitrationen.

Stellen Sie die Gleichungen für die Dissoziation von Natrium- und Ammoniumnitrat auf!

46

30 g Ammoniumnitrat werden unter ständigem Umrühren in 30 ml Wasser gelöst. In die Lösung stellen wir ein Reagenzglas, das mit wenig Wasser gefüllt ist.

Beim Auflösen des Ammoniumnitrats in Wasser wird in beträchtlichem Maße Wärme verbraucht. Sie wird dem Lösungsmittel entzogen. Daher gefriert bei Versuch 46 das Wasser im Reagenzglas.
Da die Nitrate leicht löslich sind, kann das Nitration nicht durch Fällungsreaktionen nachgewiesen werden. Es wird deshalb eine Umsetzung ausgenutzt, die mit einer Farbänderung verbunden ist.

47

Je 2 ml einer gesättigten Lösung von Eisen(II)-sulfat werden in drei Reagenzgläser gefüllt. Wir setzen etwa je 2 ml verdünnte Salpetersäure, Natrium- und Ammonium-

nitratlösung zu und säuern mit verdünnter Schwefelsäure an. Diese Lösungen werden mit 1 ml konzentrierter Schwefelsäure unterschichtet (Abb. 59).
Beobachten Sie die Trennfläche beider Flüssigkeitssäulen!



Abb. 59 Nachweis von Nitrationen

An der Trennfläche entsteht ein violetter bis brauner Ring, der sogenannte Nitratring. Er besteht aus einer Verbindung von Stickstoffmonoxid und Eisen(II)-sulfat. Nitrate sind beim Erhitzen nicht beständig.

48

Eine Spatelspitze Natrium- und Kaliumnitrat werden in je einem Reagenzglas erhitzt. Das entweichende Gas wird mittels der Spanprobe geprüft.

- *Beachten Sie Versuch S 17!*

Natrium- und Kaliumnitrat schmelzen bei Temperaturen etwas über 300 °C. Aus der Schmelze entweicht Sauerstoff, durch den ein glimmender Holzspan aufflammt. Die salzartigen Rückstände sind Stickstoffverbindungen, die im Vergleich zu den Nitraten sauerstoffärmer sein müssen. Es sind Natriumnitrit $NaNO_2$ und Kaliumnitrit KNO_2. Diese Salze der salpetrigen Säure HNO_2 sind giftig. Die Hitzespaltung des Kaliumnitrats wird in nachstehender Gleichung wiedergegeben:

$$2\ KNO_3 \xrightarrow{\text{Erhitzen}} 2\ KNO_2 + O_2\uparrow\ .$$

- *Berechnen Sie, wieviel Milliliter Sauerstoff bei der Hitzespaltung von 20,2 g Kaliumnitrat entstehen!*
  Wieviel Gramm Kaliumnitrat sind nötig, wenn 1 l Sauerstoff zu erzeugen ist?

- **Die Salze der Salpetersäure sind die leichtlöslichen Nitrate. Sie enthalten das negativ einwertige Nitration NO_3^-. Es wird in einer Farbreaktion nachgewiesen. Beim Erhitzen geben Natrium- und Kaliumnitrat Sauerstoff ab.**

2. Verwendung. Die Nitrate werden wegen ihres Gehaltes an Stickstoff in großen Mengen als Stickstoffdüngemittel in der Landwirtschaft verwendet. Natriumnitrat ist im Düngesalz **Natronsalpeter** enthalten. Der Dünger **Kalkammonsalpeter** besteht im wesentlichen aus einem Gemisch von Ammoniumnitrat und Kalziumkarbonat. Nitrate dienen zur Herstellung von Explosivstoffen, da sie beim Erhitzen leicht Sauerstoff abgeben und dieser brennbare Stoffe schnell entzünden kann. Ammoniumnitrat ist ein wichtiger Bestandteil in Sprengstoffen. Nitrate werden infolge ihres hohen Wärmeverbrauchs beim Lösen in Wasser zum Bereiten von Kältemischungen benutzt.

- *Beachten Sie die Ergebnisse von Versuch S 14!*

- **Kalium-, Natrium- und Ammoniumnitrat werden vor allem als Stickstoffdüngemittel in der Landwirtschaft verwendet.**

Phosphor

1. Vorkommen. Phosphor kommt infolge seiner großen Reaktionsfähigkeit in der Natur nur in Verbindungen vor. Besonders die Kalziumsalze der Phosphorsäure, die Kalziumphosphate, treten als Mineralien auf. **Phosphatmineralien** sind der Phosphorit und der Apatit. Die UdSSR besitzt über zwei Fünftel des Weltvorrats an diesen Mineralien. Wichtig sind die Apatitvorkommen auf der Halbinsel Kola am Weißen Meer. In der Volksrepublik China, auf der Halbinsel Florida und in Nordafrika sind weitere bedeutende Lagerstätten. Es gibt außerdem phosphorreiche Eisenerze.
Phosphorverbindungen sind für den Aufbau der Pflanzen und des menschlichen sowie tierischen Körpers lebensnotwendig. Sie sind vor allem in den Samen, in den Knochen, im Blut sowie in der Gehirn- und Nervensubstanz vorhanden.

2. Eigenschaften. Das Element Phosphor tritt als Nichtmetall bei Raumtemperatur in zwei festen Modifikationen, als **weißer** und **roter Phosphor**, auf. Daneben gibt es eine metallähnliche Modifikation, den **schwarzen Phosphor**.

49

Von einer Stange weißen Phosphor wird unter Wasser ein erbsengroßes Stück abgeschnitten und dann schnell mit Filterpapier getrocknet. Nachdem das Stück Phosphor mit der Tiegelzange eine Zeitlang an der Luft gehalten wurde, bringen wir es in die Nähe der kleinen Flamme eines Brenners.
Ein zweites kleines, ebenso vorbereitetes Stück weißer Phosphor wird in einen verdunkelten Raum gebracht.

- *Welche Erscheinungen beobachten Sie an den Phosphorstücken?*

50

Zu einem kleinen Stück weißen Phosphor werden einige Milliliter Kohlendisulfid gegeben. Die Lösung wird auf Filterpapier gegossen, das auf einer feuerfesten Unterlage liegt.

- *Kennzeichnen Sie die Löslichkeit des weißen Phosphors! Welche Vorgänge laufen auf dem Filterpapier ab?*

Weißer Phosphor ist wachsweich und kann deshalb geschnitten werden. Von ihm steigt bei Raumtemperatur an der Luft weißer Rauch auf. Der weiße Phosphor leuchtet im Dunkeln, wenn er mit Luft in Berührung kommt. Stücke von weißem Phosphor entzünden sich bei Temperaturen wenig über 50 °C. In feinverteilter Form entzündet er sich bereits bei Raumtemperatur.
Weißer Phosphor muß wegen seiner großen Reaktionsfähigkeit gegenüber Sauerstoff unter Luftabschluß, zum Beispiel unter Wasser, aufbewahrt werden (Abb. 60).
Weißer Phosphor ist in Wasser unlöslich. Seine Löslichkeit im Kohlendisulfid, ebenso in fettähnlichen Stoffen, wie sie in den Körperzellen enthalten sind, ist groß. Er wird

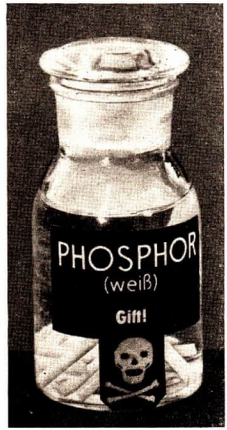


Abb. 60 Chemikalienflasche mit weißem Phosphor

durch die Verdauungsorgane von Mensch und Tier, ebenso durch die Haut, leicht aufgenommen. Im Körper wirkt er dann als starkes Gift. Schon geringe Mengen (50 bis 500 mg), die in den Magen gelangen, wirken tödlich. Als Gegenmittel dient zum Beispiel eine sehr stark verdünnte Kupfersulfatlösung, die den Phosphor chemisch umsetzt und Brechreiz hervorruft.
Weißen Phosphor darf man nicht mit Körperteilen berühren. Er verursacht auf der Haut schwer heilende Wunden. Besonders gefährliche Wunden entstehen, wenn er brennend auf die Haut gelangt. Er muß sofort von der Haut entfernt werden. Die betroffene Hautstelle ist anschließend mit einer verdünnten Kupfersulfatlösung oder mit Wasser zu behandeln.

▶ **Vorsicht beim Umgang mit weißem Phosphor! Er ist ein starkes Gift. Er entzündet sich selbst und ist deshalb sehr feuergefährlich.**

51

Ein kleines Stück weißer Phosphor wird in einem mit einem Wattebausch verschlossenen Reagenzglas vorsichtig erhitzt.
Welche Veränderungen erfährt der Phosphor beim Erhitzen?
Was beobachten Sie am oberen, kühleren Teil des Reagenzglases?

Weißer Phosphor schmilzt und verdampft dann. Beim Abkühlen der Phosphordämpfe entsteht ein Belag von rotem Phosphor. Die Umwandlung der weißen in die rote Modifikation läuft bereits bei Raumtemperatur unter Lichteinwirkung langsam ab. Umgekehrt kann auch der rote in weißen Phosphor übergeführt werden.

52

Roter Phosphor wird in einem mit einem Stopfen verschlossenen Reagenzglas auf einem Verbrennungslöffel, der im Stopfen befestigt ist, verbrannt.
Beobachten Sie die Vorgänge im Reagenzglas!

Im Unterschied zum weißen ist der rote Phosphor pulverförmig. Er leuchtet im Dunkeln nicht und entzündet sich an der Luft nur bei Temperaturen über 400 °C. Er ist also im Vergleich zum weißen Phosphor weniger reaktionsfähig.
Roter Phosphor ist in Wasser, in Kohlendisulfid und in den fettähnlichen Stoffen der Zellen unlöslich. Er ist nicht giftig.

● *Wie erklären Sie sich, daß roter Phosphor im Gegensatz zum weißen nicht giftig ist?*

Weißer, roter und schwarzer Phosphor verbrennen bei Luftüberschuß zu **Phosphorpentoxid P_2O_5**.

● *Geben Sie für diesen Vorgang die chemische Gleichung an!*
Stellen Sie die Eigenschaften der roten und der weißen Phosphormodifikation in einer Tabelle zusammen!

▶ **Weißer, roter und schwarzer Phosphor, drei Modifikationen dieses Elementes, besitzen sehr verschiedene Eigenschaften. Phosphor verbrennt zu Phosphorpentoxid P_2O_5.**

3. Umgang mit Giften. Weißen Phosphor lernten wir im Gegensatz zum roten als ein starkes Gift kennen. Die giftige Wirkung eines Stoffes ist von seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften abhängig. Dazu gehören zum Beispiel die Löslichkeit in körpereigenen Stoffen und schädigendes Reagieren im Körper.

● *Nennen Sie die Ihnen aus dem Chemieunterricht bekannten Gifte!*

Um die Menschen vor gesundheitlichen Schädigungen oder dem Tod durch Vergiften wirksam zu schützen, hat die Regierung der Deutschen Demokratischen Republik im Jahre 1950 das „**Gesetz über den Verkehr mit Giften**", das sogenannte Giftgesetz, erlassen. Alle Gifte dürfen nur in solchen Gefäßen aufbewahrt werden, die sich in ihrer Form deutlich von Behältnissen unterscheiden, die für Nahrungs- und Genußmittel vorgesehen sind. Gefäße mit Giften sind gut zu verschließen und neben der Bezeichnung des Inhaltes mit der Aufschrift „Gift" zu versehen.



Abb. 61 Beispiel für die Bezeichnung von Giften der Abteilung 1 (Originalfarbe)

Die Gifte werden nach dem Grad ihrer Gefährlichkeit in drei Abteilungen gegliedert. Weißer Phosphor gehört in die gefährlichste, erste Abteilung. Gefäße mit Giften dieser Abteilung müssen besonders gekennzeichnet sein (Abb. 61 und 62). Sie sind nur unter Verschluß, zum Beispiel in einem Giftschrank, übersichtlich und getrennt von den übrigen Giften zu lagern. Weißer Phosphor ist außerdem feuersicher und gesondert unterzubringen.

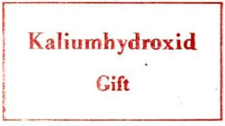


Abb. 62 Beispiel für die Bezeichnung von Giften der Abteilung 2 (Originalfarbe)

▶ **Beim Umgang mit Giften müssen die Bestimmungen des Giftgesetzes unbedingt eingehalten werden.**
Gifte sind Stoffe, die wegen ihrer besonderen physikalischen und chemischen Eigenschaften nach Eintritt in den menschlichen oder tierischen Körper schon in kleinen Mengen gesundheitsschädigend wirken oder den Tod herbeiführen können.

4. Verwendung. Weißer Phosphor dient zur Erzeugung von Phosphorsäure und anderen wichtigen Phosphorverbindungen. Einige Phosphorverbindungen sind hochwirksame Schädlingsbekämpfungsmittel. Aus weißem Phosphor wird ferner roter Phosphor hergestellt. Roter Phosphor ist zusammen mit Glaspulver und anderen Stoffen Bestandteil der Reibflächen der Zündholzschachteln.
Im zweiten Weltkrieg wurde von den imperialistischen Staaten weißer Phosphor mißbräuchlich zur Herstellung von **Phosphorbrandbomben** verwendet. Die von Flugzeugen abgeworfenen Brandbomben verursachten ausgedehnte Brände und hatten den grausamen Tod vieler Tausende Menschen zur Folge.
In den Phosphorbrandbomben ist eine Lösung von weißem Phosphor in Kohlendisulfid oder in einem anderen brennbaren Stoff enthalten.

● *Welche Vorgänge laufen nach der Explosion solcher Bomben ab?*

Die Imperialisten, vor allem die westdeutschen, bedrohen die sozialistischen Staaten mit einem neuen Krieg. Die Bürger der Deutschen Demokratischen Republik müssen deshalb zur Sicherung ihres friedlichen Aufbaues auch **Luftschutzmaßnahmen** durchführen. Zum vorbeugenden Schutz gegen die Auswirkungen von Phosphorbrandbomben werden alle leichtbrennbaren Gegenstände aus den Dachgeschossen der Häuser entfernt. Die freiwilligen Helfer des Luftschutzes werden in der wirkungsvollen Bekämpfung brennenden Phosphors und in der ersten Hilfeleistung bei Brandwunden, die von Phosphor verursacht werden, unterwiesen.

● *Erklären Sie, worauf die günstige Löschwirkung von Sand beruht und warum mit Wasser bei Phosphorbränden nur zeitweiliger Schutz erreicht wird!*
Beschreiben Sie, wie die durch Phosphor hervorgerufenen Brandwunden behandelt werden müssen!

▶ **Weißer Phosphor ist Ausgangsstoff für die Herstellung von Phosphorverbindungen. Reibflächen der Zündholzschachteln enthalten roten Phosphor.**

Phosphorpentoxid und Phosphorsäure

1. Eigenschaften. Phosphorpentoxid P_2O_5 ist ein weißes, schneeartiges, stark hygroskopisches Pulver. Es ist das Anhydrid der **Phosphorsäure H_3PO_4**.

● *Vergleichen Sie die stöchiometrische Wertigkeit des Phosphors im Phosphorpentoxid gegenüber Sauerstoff mit der Nummer der Stickstoffgruppe im Periodensystem!*

53
Eine Spatelspitze Phosphorpentoxid wird in ein Becherglas mit etwa 30 ml Wasser gegeben. Wir rühren mit einem Glasstab um. Danach wird mit Lackmuslösung geprüft.

● *Geben Sie für die Reaktion die chemische Gleichung an!*

Phosphorsäure ist in konzentrierter wäßriger Lösung dickflüssig. Die verdünnte Phosphorsäure dissoziiert, da Wasserstoffionen nacheinander abgespalten werden, in drei Stufen:

$$\text{1. Stufe: } H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-$$
$$\text{2. Stufe: } H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-}$$
$$\text{3. Stufe: } HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-}.$$

In der Lösung sind neben Wasserstoffionen diese Säurerestionen vorhanden. Im Vergleich zu den anderen Säuren ist die Phosphorsäure eine mittelstarke Säure. Sie ist schwer flüchtig.

● *Vergleichen Sie den sauren Charakter vom Phosphorpentoxid mit dem der Oxide, die von den im Periodensystem dem Phosphor benachbarten Elementen gebildet werden!*

▶ **Phosphorpentoxid P_2O_5 ist das Anhydrid der Phosphorsäure H_3PO_4. Phosphorsäure dissoziiert in drei Stufen und ist eine mittelstarke Säure.**

2. Verwendung. Phosphorpentoxid ist ein wichtiger Ausgangsstoff für die Herstellung von Phosphorverbindungen. Es dient als Trockenmittel für Gase und Flüssigkeiten. Mit ihm kann aus Verbindungen Wasser abgespalten werden. Phosphorsäure wird vor allem zur Düngemittelherstellung benutzt.

Salze der Phosphorsäure

1. Arten. Die Salze der Phosphorsäure sind die Phosphate. Die Phosphorsäure bildet wegen ihrer drei Dissoziationsstufen auch drei Arten von Salzen, die **Dihydrogenphosphate**, die **Hydrogenphosphate** und die **Phosphate**.
Die Zusammensetzung der Kalziumsalze zum Beispiel ist folgende:

Kalziumdihydrogenphosphat $Ca(H_2PO_4)_2$,

Kalziumhydrogenphosphat $CaHPO_4$,

Trikalziumphosphat $Ca_3(PO_4)_2$.

● *Geben Sie die Zusammensetzung der Natriumsalze der Phosphorsäure an!*

▶ **Phosphorsäure bildet Dihydrogenphosphate, Hydrogenphosphate und Phosphate.**

2. Eigenschaften. Die Phosphate haben sehr unterschiedliche Löslichkeit.

54
Je einer Spatelspitze von einigen Dihydrogenphosphaten, von Kalzium- und Alkalihydrogenphosphat sowie von Kalzium- und Alkaliphosphat wird in je einem Reagenzglas die gleiche Menge destilliertes Wasser zugesetzt.

● *Untersuchen Sie die Löslichkeit von Phosphaten auch nach Versuch S 20!*

Die Dihydrogenphosphate lösen sich in Wasser. Auch die Alkalihydrogenphosphate und die Alkaliphosphate sind wasserlöslich. Die übrigen Hydrogenphosphate und Phosphate lösen sich nicht in Wasser.
Phosphorit und Apatit, die wasserunlöslich sind, müssen in lösliche Verbindungen übergeführt werden, wenn der in ihnen enthaltene Phosphor von Pflanzen aufgenommen werden soll. Als Beispiel betrachten wir die Umsetzung von Trikalziumphosphat mit Schwefelsäure zu Kalziumdihydrogenphosphat und Kalziumsulfat:

$$\underset{\text{unlöslich in Wasser}}{Ca_3(PO_4)_2} + 2\,H_2SO_4 \rightarrow \underset{\text{löslich in Wasser}}{Ca(H_2PO_4)_2} + 2\,CaSO_4.$$

Diese Reaktion wird als **Aufschluß** bezeichnet. Sie wird großtechnisch zur Herstellung von **Superphosphat** ausgenutzt. Superphosphat ist ein Gemisch von Kalziumdihydrogenphosphat und Kalziumsulfat.
Phosphationen werden durch Fällungsreaktionen nachgewiesen.

55
Eine sehr verdünnte Dinatriumhydrogenphosphatlösung wird im Reagenzglas mit einer Lösung versetzt, die aus Ammoniumchlorid- und Magnesiumchloridlösung besteht

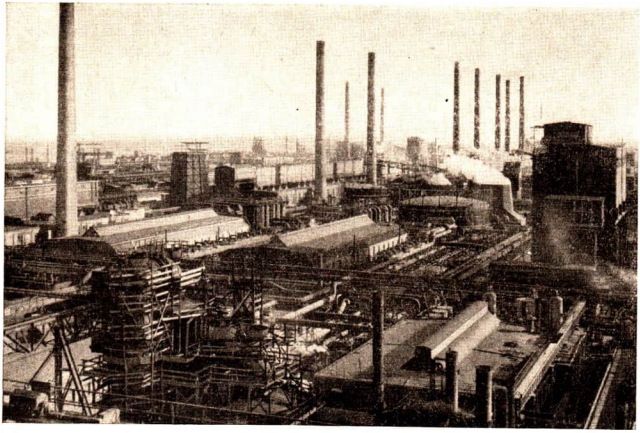


Abb. 63 Teilansicht des VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht"

und der Ammoniumhydroxidlösung zugesetzt ist. Anschließend geben wir etwas Salpetersäure zu.

Beobachten Sie, ob sich ein Niederschlag bildet!
Welche Veränderung stellen Sie bei Säurezugabe fest?
Weisen Sie Phosphationen nach Versuch S 21 nach!

Bei der Reaktion von Versuch 55 entsteht ein weißer kristalliner Niederschlag von Magnesium-Ammoniumphosphat $Mg(NH_4)PO_4$. Diese Umsetzung ist zum Nachweis der Phosphationen geeignet. Magnesium-Ammoniumphosphat löst sich in Säuren auf.

Phosphationen werden mit einer ammoniakhaltigen Lösung von Ammoniumchlorid und Magnesiumchlorid nachgewiesen. Phosphate sind in Wasser unterschiedlich löslich.

3. Verwendung. Phosphorit und Apatit sind in der Natur vorkommende wasserunlösliche Phosphate. Sie sind Ausgangsstoffe für die Herstellung von Phosphor, Phosphorpentoxid und Phosphorsäure. Aus den genannten Phosphatmineralien werden in großen Mengen Phosphatdüngemittel hergestellt. Beim Aufschluß mit Schwefelsäure entsteht Superphosphat, bei Verwendung von Phosphorsäure Doppelsuperphosphat. Phosphatmineralien werden auch bei erhöhten Temperaturen aufgeschlossen (thermischer Aufschluß). Die entstehenden Düngemittel sind das **Mg-Phosphat** und das **Alkalisinterphosphat**.

● *Bei welchem großtechnischen Verfahren entsteht Thomasphosphat? Wozu wird es verwendet?*

▶ **Phosphorit und Apatit können durch Aufschließen mit Säuren oder durch thermischen Aufschluß in Phosphate übergeführt werden, die als Düngemittel geeignet sind.**

Stickstoff- und Phosphorindustrie der Deutschen Demokratischen Republik

1. Stickstoffindustrie. Die Deutsche Demokratische Republik verfügt über eine leistungsfähige Stickstoffindustrie, für die alle Rohstoffe im eigenen Lande vorhanden sind. Unser wichtigstes Stickstoffwerk ist der **VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht"** bei Merseburg (Abb. 63). Dieses Werk, in dem rund 30000 Menschen arbeiten, ist der größte Produktionsbetrieb der Deutschen Demokratischen Republik und zählt zu den bedeutendsten Chemiebetrieben der ganzen Welt. Es werden einschließlich der Stickstofferzeugnisse etwa 450 Verkaufsprodukte erzeugt; mehr als 100 Verkaufsprodukte wurden in den Jahren nach 1945 im VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht" entwickelt.

Die Ammoniakfabrik der Leuna-Werke wurde als Zweigbetrieb der Badischen Anilin- und Sodafabrik Ludwigshafen während des ersten imperialistischen Weltkrieges im Jahre 1917 in Betrieb genommen. Die deutschen Monopolkapitalisten und Militaristen, die die großartigen Ergebnisse der wissenschaftlich-technischen Erforschung der Ammoniaksynthese für die Herstellung von Sprengstoffen und Munition mißbrauchten, erzielten in der Kriegsproduktion hohe Profite, während Millionen Menschen auf den Schlachtfeldern verbluteten.

Der revolutionäre Kampf der Leunaarbeiter gegen die imperialistischen, für den ersten Weltkrieg verantwortlichen Kräfte und gegen die Feinde des sozialen Fortschritts fand im März 1921 seinen Höhepunkt. Die bewaffneten Arbeiterabteilungen des Betriebes kämpften tagelang heldenhaft gegen die reaktionären Polizeitruppen, wurden aber schließlich von der feindlichen Übermacht überwältigt.

● *Verschaffen Sie sich einen Überblick über den Verlauf und die Bedeutung der Kämpfe der mitteldeutschen Arbeiterklasse im März 1921!*

Während der Zeit des Faschismus wurden die Leuna-Werke in der Hand des IG-Farbenkonzerns erneut zu einem der wichtigsten Betriebe für die Vorbereitung und Führung des zweiten Weltkrieges. Bei seinem Ende war das Werk durch zahlreiche Luftangriffe zu 80% zerstört (Abb. 64).



Abb. 64 Durch Luftangriffe zerstörte Anlagen der Leuna-Werke

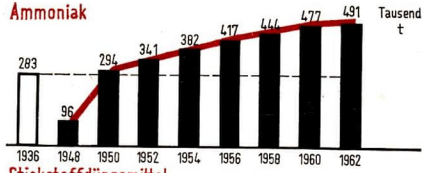


Abb. 65 Entwicklung der Produktion von Ammoniak in der Deutschen Demokratischen Republik

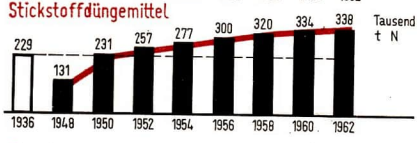


Abb. 66 Entwicklung der Produktion von Stickstoffdüngemitteln in der Deutschen Demokratischen Republik

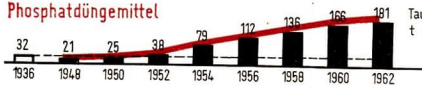


Abb. 67 Entwicklung der Produktion von Phosphatdüngemitteln in der Deutschen Demokratischen Republik

Unter der Leitung sowjetischer Chemiker und Ingenieure wurden viele Werkanlagen in kürzester Zeit wieder aufgebaut und in Betrieb gesetzt. Im Jahre 1954 ging das Werk in das Eigentum des deutschen Volkes über.

Im Jahre 1958 wurde im Klubhaus des VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht" das erste deutsche Chemieprogramm beschlossen, in dem auch festgelegt ist, daß der Betrieb um das Werk Leuna II erweitert wird.

Die Werktätigen des VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht" haben großen Anteil an der Versorgung unserer Landwirtschaft mit Stickstoffdüngemitteln und am Export dieser Produkte. Das in diesem Betrieb erzeugte Ammoniak wird vor allem für die Düngemittelherstellung verwendet. Daher wurde seit Beginn unseres planmäßigen wirtschaftlichen Aufbaus die Ammoniakproduktion beachtlich gesteigert (Abb. 65). Somit konnten hervorragende Produktionsleistungen bei der Erzeugung von Stickstoffdüngemitteln erreicht werden (Abb. 66). Der weitaus größte Teil des erzeugten Ammoniaks wird im VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht" zu Ammonsulfat verarbeitet. Weitere Mengen werden an den **VEB Farbenfabrik Wolfen** und an den **VEB Elektrochemisches Kombinat Bitterfeld** geliefert, die durch Ammoniakverbrennung Salpetersäure herstellen. Sie ist Ausgangsstoff für die Herstellung von Kalkammonsalpeter und Natronsalpeter. Im **VEB Stickstoffwerk Piesteritz** wird als weiteres Stickstoffdüngemittel Kalkstickstoff erzeugt.

Ein Überblick über die Stickstoffbetriebe der Deutschen Demokratischen Republik und deren wichtigste Stickstoffdüngemittel wird in Abbildung 68 gegeben.

● *Erklären Sie, weshalb die Produktionsleistungen in unserer Stickstoffindustrie zum Aufbau des Sozialismus in der Deutschen Demokratischen Republik beitragen!*

2. Phosphorindustrie. In unserer Republik gibt es keine Vorkommen an Phosphatmineralien, daher wird unsere Produktion von Phosphor, Phosphorverbindungen und

Phosphatdüngemitteln vor allem durch Rohstofflieferungen im Rahmen der engen wirtschaftlichen Zusammenarbeit der sozialistischen Länder gesichert. Die Phosphorindustrie der Deutschen Demokratischen Republik erhält von der Sowjetunion große Mengen an Apatit und Apatit-Konzentrat.

In Abbildung 67 ist ein Überblick über die Entwicklung der Produktion von Phosphatdüngemitteln in der Deutschen Demokratischen Republik gegeben.

Hauptherstellerbetriebe für Phosphor und Phosphorverbindungen sind der VEB Stickstoffwerk Piesteritz und der VEB Elektrochemisches Kombinat Bitterfeld. Superphosphat erzeugen vor allem der **VEB Chemiewerk Coswig (Anhalt)** und der **VEB Schwefelsäure- und Superphosphatwerk Salzwedel.**



Abb. 68 Stickstoffdüngemittelindustrie in der Deutschen Demokratischen Republik

Die durch thermischen Aufschluß hergestellten Phosphatdüngemittel Mg-Phosphat und Alkalisinterphosphat kommen aus dem **VEB Phosphatwerk Rüdersdorf**, dem **VEB Chemische Fabrik Heinrichshall (Kreis Gera-Land)** und dem **VEB Kalk- und Phosphatwerk Steudnitz (Kreis Jena)**. Das ständige Anwachsen der Produktion dieser Phosphatdüngemittel ist deshalb so bedeutsam, weil zu ihrer Herstellung keine Schwefelsäure benötigt wird.

● *Erklären Sie die volkswirtschaftliche Bedeutung des Bezugs von Phosphatmineralien aus der Sowjetunion!*

Wiederholungsfragen und Aufgaben

1. Kennzeichnen Sie die Gruppeneigenschaften der Elemente der Stickstoffgruppe in ihrer Abstufung!
2. Welche gemeinsamen und welche sie unterscheidenden Eigenschaften haben die Hauptbestandteile der Luft? Wie können sie nachgewiesen werden?
3. Entwickeln Sie auf Grund der Ihnen bekannten einfachen Untersuchungsmethoden und der Angaben in Tabelle 18 einen Untersuchungsgang für die Bestimmung von Sauerstoff, Stickstoff, Kohlendioxid und Wasserstoff!
4. In welchen Volumenverhältnissen reagieren Stickstoff und Sauerstoff zu Stickstoffmonoxid sowie Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser miteinander?
5. Nennen Sie alle Ihnen bekannten Gasreaktionen, die großtechnische Bedeutung haben!
6. Bei der Reaktion des Kohlendioxids mit Wasserstoff und Kohle stellen sich folgende technisch wichtigen Gleichgewichte ein:

$$CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O \quad Q = -10 \text{ kcal},$$
$$CO_2 + C \rightleftharpoons 2\,CO \quad Q = +41 \text{ kcal}.$$

   Untersuchen Sie die Lage dieser Gleichgewichte!
7. Welche Redoxreaktionen und welche Salzbildungsreaktionen lernten Sie in diesem Kapitel kennen?
8. Nennen Sie chemisch-technische Verfahren, in denen der Gegenstrom oder Kreisläufe, der Wärmeaustausch und die kontinuierliche Arbeitsweise angewendet werden!
9. Nennen Sie die bisher für die Herstellung von Sauerstoff im Laboratorium behandelten Wege!
10. Fertigen Sie eine Übersicht über die Ihnen bekannten Elemente an, die mehrere Modifikationen haben (Name, Modifikation, Eigenschaften)!
11. Welche Schädigungen des menschlichen Körpers können durch Phosphor auftreten? Wie werden sie vermieden beziehungsweise in erster Hilfe behandelt?
12. Nennen und erläutern Sie Vorsichtsmaßregeln für den Umgang mit Giften!
13. Stellen Sie eine Übersicht über die Ihnen bekannten Säuren und Basen zusammen (Name, Formel, Gleichung für Darstellung, Dissoziationsgleichung, Nachweis)!
14. Wie kann nachgewiesen werden, daß eine Lösung des Volldüngers Nitrophoska Kalium-, Ammonium-, Nitrat- und Phosphationen enthält?
15. Nennen Sie die Betriebe der Deutschen Demokratischen Republik, in denen stickstoff- und phosphathaltige Produkte erzeugt werden!
16. Berichten Sie über den Kampf der Leunaarbeiter um Frieden und Sozialismus!
17. Erklären Sie die Bedeutung unserer Stickstoff- und Phosphorindustrie für unseren sozialistischen Aufbau!

Düngemittel

Durch die Düngung werden den Kulturpflanzen und dem Boden wichtige Nährstoffe zugeführt, die für die Steigerung der Hektarerträge auf den Feldern unserer landwirtschaftlichen Produktionsgenossenschaften und volkseigenen Güter notwendig sind. Im Boden laufen viele physikalische, chemische und biologische Vorgänge ab, die durch die Düngung beeinflußt werden können. Die Kenntnis dieser Prozesse ist für die landwirtschaftliche Produktion auf wissenschaftlicher Grundlage außerordentlich bedeutungsvoll. In unserer Republik werden in den Instituten für Landwirtschaftliches Versuchs- und Untersuchungswesen der deutschen Akademie der Landwirtschaftswissenschaften zu Berlin umfangreiche systematische Bodenuntersuchungen durchgeführt, deren gewissenhafte Auswertung zu beachtlichen Ertragssteigerungen führt.



Chemische Bodenuntersuchung

1. Chemische Vorgänge im Boden. Im Ackerboden sind verwitterte Gesteine und Mineralien, organische Bestandteile, Bodenlebewesen, Bodenwasser und Bodenluft enthalten.

● *Nennen Sie die Ihnen bekannten bodenbildenden Mineralien!*

Im **Bodenwasser** sind Stoffe gelöst und in Ionen dissoziiert. Zu den Ionen des Bodens gehören auch die Wasserstoff- und Hydroxidionen. Sie bedingen die **Bodenreaktion**. In Tabelle 20 ist der Zusammenhang zwischen der Konzentration dieser Ionen und der Bodenreaktion dargestellt.

Tabelle 20 Beurteilung des Bodens auf Grund der Bodenreaktion

		sauer				neutral			alkalisch					
pH-Wert	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
← Konzentration der Wasserstoffionen — zunehmend														
Beurteilung des Bodens			stark sauer		sauer		schwach sauer		neutral			alkalisch		
Konzentration der Hydroxidionen — zunehmend →														
Reaktionsbereich bis pH-Wert					4,5	5,5	6,5	7,2						

Die Bodenreaktion ist nicht unveränderlich. Mit den Niederschlägen gelangen geringe Mengen Kohlensäure in den Boden. Das Kohlendioxid der **Bodenluft**, das durch Bodenbakterien gebildet und aus Pflanzenwurzeln ausgeschieden wird, setzt sich mit Wasser ebenfalls zu Kohlensäure um, so daß die Konzentration der Wasserstoffionen zunimmt. Andererseits reagiert die Kohlensäure mit dem im Boden enthaltenen Kalziumkarbonat.

● *Geben Sie die entsprechende chemische Gleichung an!*

Im Boden vorhandene Wasserstoffionen gelangen so als Hydrogenkarbonationen in tiefere Bodenschichten.

● *Wie wird durch diese Vorgänge die Bodenreaktion beeinflußt? Geben Sie für einige Kulturpflanzen die Bodenreaktion an, bei der sie die besten Erträge liefern!*

Unter den mineralischen Bestandteilen des Bodens gibt es Teilchen, deren Korngrößen unter einem Durchmesser von 0,001 mm liegen. Sie heißen **Bodenkolloide**. Diese kleinsten Bodenteilchen sind vorwiegend elektrisch negativ geladen. Die elektrisch negativ geladenen Bodenkolloide ziehen im Bodenwasser enthaltene positiv geladene Ionen an (Abb. 69). Der Vorgang wird als **Ionenadsorption** bezeichnet.

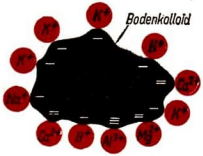


Abb. 69 Bodenkolloid mit adsorbierten Ionen

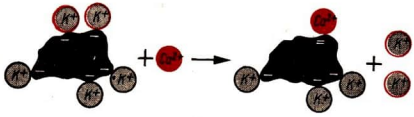


Abb. 70 Schematische Darstellung der Austauschadsorption

Die von Bodenkolloiden adsorbierten Ionen können durch Ionen des Bodenwassers verdrängt werden. Dieser Vorgang wird **Austauschadsorption** oder **Ionenaustausch** genannt. Austauschadsorption tritt ein, wenn im Bodenwasser eine verhältnismäßig hohe Konzentration an bestimmten Ionen vorliegt oder die Ionen des Bodenwassers stärker adsorbiert werden als die an die Bodenkolloide gebundenen. In Abbildung 70 ist ein Beispiel für die Austauschadsorption schematisch dargestellt.
Durch Ionenadsorption werden bestimmte Pflanzennährstoffe im Boden gespeichert; sie stehen dann infolge Austauschadsorption den Pflanzen wieder zur Verfügung.

Die kleinsten Bodenteilchen sind die negativ geladenen Bodenkolloide, die positiv geladene Kationen adsorbieren können. Bei der Austauschadsorption gehen von den Bodenkolloiden festgehaltene Kationen in das Bodenwasser, aus diesem werden andere Kationen aufgenommen. Die Konzentration der Wasserstoff- und Hydroxidionen im Bodenwasser bestimmt die Bodenreaktion.

2. Bestimmung der Bodenreaktion und des Kalkgehaltes. Der Boden wird auch nach der Bodenreaktion beziehungsweise dem **Kalkgehalt** beurteilt. Daraus lassen sich Maßnahmen ableiten, die zum Beispiel die Düngemittelbereitstellung und die Anwendung der Düngemittel betreffen.
a) Bodenreaktion. Wir lernen eine einfache Methode zur Bestimmung der Bodenreaktion kennen.

56

Verschiedene Bodenproben von je 10 g werden in Bechergläsern mit 25 ml verdünnter Kaliumchloridlösung (7,5 g Kaliumchlorid auf 100 ml destilliertes Wasser) aufgeschlämmt. Nach Absetzen der festen Bestandteile wird filtriert. Der Säuregrad der Filtrate ist mit Indikatorpapier festzustellen.

Kaliumionen verdrängen bei Versuch 56 adsorbierte Wasserstoffionen von den Bodenkolloiden. Durch diese Austauschadsorption werden bei der Bestimmung der Bodenreaktion nicht nur die im Bodenwasser enthaltenen Wasserstoffionen erfaßt. Das Filtrat von Versuch 56 bezeichnet man als **Bodenauszug**.

b) Kalkgehalt. Der Kalkgehalt des Bodens kann aus den Ergebnissen der **Salzsäureprobe** grob geschätzt werden.

57

Verschiedenen kalkhaltigen und kalkarmen Bodenproben, die auf Uhrglasschalen gegeben werden, setzen wir mit einer Pipette tropfenweise verdünnte Salzsäure zu.

- *Beobachten Sie die Stärke der Gasentwicklung!*
  Stellen Sie die chemische Gleichung für die beobachtete Umsetzung auf!

Tabelle 21 ist eine Anleitung für die Beurteilung des Kalkgehaltes eines Bodens auf Grund der Salzsäureprobe.

Tabelle 21 Beurteilung des Kalkgehaltes auf Grund der Salzsäureprobe

Beobachtung	Kalkgehalt in %	Bodenbeurteilung
kein Aufbrausen	0 bis 1	kalkfrei bis kalkarm
schwaches, nicht anhaltendes Aufbrausen	1 bis 2	schwach kalkhaltig
deutliches, nicht anhaltendes Aufbrausen	3 bis 5	kalkhaltig
starkes, lang anhaltendes Aufbrausen	über 5	kalkreich

58

Auszüge von kalkreichen und kalkarmen Bodenproben werden mit Ammoniumäthandiatlösung (Ammoniumoxalatlösung) versetzt.

- *Vergleichen Sie die Stärke des Niederschlages!*
  Welcher Stoff wird ausgefällt?
  Wie können Bodenreaktionen und Kalkgehalt mit biologischen Methoden geschätzt werden?

Bei wissenschaftlichen Bodenuntersuchungen werden genaue Angaben über den Nährstoffgehalt des Bodens gewonnen und in Nährstoffkarten eingetragen.

- *Welche Schlußfolgerungen ergeben sich aus den Angaben der Nährstoffkarte hinsichtlich des Kalkgehaltes der Felder in dem landwirtschaftlichen Betrieb, den Sie kennenlernen?*

Die Bodenreaktion kann durch Prüfen von Bodenauszügen mit Indikatorpapier ermittelt werden.
Der Kalkgehalt eines Bodens läßt sich mittels der Salzsäureprobe oder durch Fällung von Kalziumionen mit Ammoniumäthandiatlösung (Ammoniumoxalatlösung) bestimmen.

Anorganische Düngemittel

1. Einteilung und Nährstoffangabe. Für den Aufbau und das Wachstum der Kulturpflanzen sind mehrere chemische Elemente unentbehrlich. Bestimmte **Pflanzennährstoffe** werden mit den Düngemitteln in den Boden gegeben.

● *Welche Nährstoffe nehmen die Pflanzen aus dem Boden auf?*

Die Dünger werden in organische und anorganische beziehungsweise mineralische Dünger eingeteilt.
Organische Dünger, wie Stallmist und Jauche, enthalten alle Pflanzennährstoffe und versorgen den Boden vor allem mit humusbildenden Substanzen.
Die **anorganischen Dünger**, die aus natürlichen Vorkommen gewonnen oder in Chemiebetrieben hergestellt werden, ergänzen mit ihrem höheren Nährstoffgehalt die organischen Dünger. Anorganische Dünger enthalten jedoch meist nur einen Nährstoff. Es werden deshalb die Stickstoff-, Phosphat-, Kali- und Kalkdüngemittel unterschieden. Daneben stellen die Chemiebetriebe auch Düngemittel mit mehreren Nährstoffen her.

● *Welche anorganischen Düngemittel werden in dem Betrieb der landwirtschaftlichen Produktion verwendet, den Sie kennenlernten?*

In den einzelnen anorganischen Düngemitteln ist der prozentuale Anteil an Pflanzennährstoffen sehr unterschiedlich. Er wird auf Grund der chemischen Zusammensetzung stöchiometrisch errechnet. Aus Tabelle 22 ist die Form der Angabe des **Nährstoffgehaltes** für anorganische Düngemittel ersichtlich.

Tabelle 22 Angabe des Nährstoffgehaltes

Düngemittel	wichtigster Nährstoff	Angabe des Nährstoffgehaltes
Kalkdüngemittel	Kalzium	Kalziumoxid CaO
Phosphatdüngemittel	Phosphor	Phosphorpentoxid P_2O_5
Kalidüngemittel	Kalium	Kaliumoxid K_2O
Stickstoffdüngemittel	Stickstoff	Stickstoff N

2. Stickstoffdüngemittel. Die Kulturpflanzen haben einen großen Bedarf an Stickstoff. Sie nehmen ihn meist in Form von Ammonium- und Nitrationen aus dem Boden auf.
a) Zusammensetzung. Einige wichtige Stickstoffdüngemittel sind mit ihrer Zusammensetzung in Tabelle 23 angegeben.
In den am meisten verwendeten Stickstoffdüngemitteln ist der Stickstoff im Ammonium- beziehungsweise Nitration enthalten.
Wir berechnen als Beispiel den Reinnährstoffgehalt von Ammonsulfat.

Tabelle 23 Zusammensetzung von Stickstoffdüngemitteln

Stickstoffdüngemittel	Bestandteile	Prozentualer Anteil
Ammonsulfat	Ammoniumsulfat $(NH_4)_2SO_4$	100
Natronsalpeter	Natriumnitrat $NaNO_3$	100
Kalkammonsalpeter	Ammoniumnitrat NH_4NO_3	60
	Kalziumkarbonat $CaCO_3$	35
	andere Bestandteile	5

In einem Mol (132 g) Ammonsulfat sind zwei Grammatome (28 g) Stickstoff enthalten. Wir ermitteln nun die 100 g Ammonsulfat entsprechende Stickstoffmenge:

$$132 \text{ g } (NH_4)_2SO_4 \mathrel{\widehat{=}} 28 \text{ g N}$$

$$100 \text{ g } (NH_4)_2SO_4 \mathrel{\widehat{=}} x$$

$$132 : 28 = 100 : x$$

$$x = \frac{100 \cdot 28}{132} \text{ g}$$

$$x = 21 \text{ g}$$

100 g Ammonsulfat haben einen Reinnährstoffgehalt von etwa 21 g Stickstoff. Der Stickstoffgehalt im Ammonsulfat beträgt also 21%.

Berechnen Sie die Reinnährstoffmenge von Natronsalpeter!

b) Eigenschaften und Anwendung. Ammoniumsulfat und Nitrate sind in Wasser leicht löslich.

Geben Sie die Gleichungen für die Dissoziation von Ammoniumsulfat und Natriumnitrat an!

Ammoniumionen werden, im Gegensatz zu Nitrationen, von negativ geladenen Bodenkolloiden adsorbiert. Bestimmte Bakterien sind aber in der Lage, Ammoniumionen allmählich bei Anwesenheit von Sauerstoff in Nitrationen umzuwandeln. Nitrationen werden im Boden verhältnismäßig schnell ausgewaschen.
Die ammoniumhaltigen Düngemittel wirken daher im Boden langsamer und nachhaltiger als reine Nitratdünger. Ammonsulfat und andere ammoniumhaltige Düngemittel können deshalb kurz vor der Aussaat als **Grunddünger** gegeben werden. Nitrathaltige Düngemittel dienen als **Kopfdünger**.

Ammoniumhaltige Düngemittel wirken im Boden nachhaltiger als nitrathaltige Dünger.

Bei der Anwendung der Stickstoffdüngemittel ist ihr Einfluß auf die Bodenreaktion zu beachten.

59

Je eine Spatelspitze Ammonsulfat und Natronsalpeter wird in Reagenzgläsern in Wasser gelöst!

● *Prüfen Sie die Lösungen mit rotem oder blauem Lackmuspapier und dann auf Ammonium- und Nitrationen!*

Ammonsulfatlösung reagiert infolge Hydrolyse sauer, Natriumnitrat hydrolisiert nicht.

● *Stellen Sie die Gleichung für die Hydrolyse der Ammonsulfatlösung auf! Begründen Sie das unterschiedliche Verhalten der beiden Lösungen!*

Bei Ammonsulfatdüngung gelangen infolge Hydrolyse Wasserstoffionen in den Boden. Die Düngung mit Ammonsulfat ist auf sauren Boden unzweckmäßig, weil die Bodenversauerung verstärkt wird und damit die Erträge der meisten Kulturpflanzen sinken. Auf alkalischen Böden wirkt Ammonsulfat neutralisierend.
Soll bei Anwendung von Ammonsulfat die Verschiebung der Bodenreaktion zum sauren Bereich hin verhindert werden, gibt man zur Neutralisation Düngekalk zu.
Die Anwendung von Natronsalpeter wirkt auch der Bodenversauerung entgegen.

● *Begründen Sie, daß Kalkammonsalpeter die Bodenreaktion kaum beeinflußt!*

Ammonsulfat wirkt im Boden sauer. Natronsalpeter ist ein alkalisch wirkender Stickstoffdünger. Kalkammonsalpeter beeinflußt die Bodenreaktion nicht.

3. Phosphatdüngemittel. Die Phosphatdüngemittel enthalten den Pflanzennährstoff Phosphor und wirken außerdem auf den Boden strukturverbessernd, da sie die Bakterientätigkeit fördern können.
a) Zusammensetzung. Phosphatdüngemittel enthalten an Kationen Alkali- und Erdalkalimetallionen, als Anionen Phosphationen und andere Bestandteile. Tabelle 24 vermittelt einen Überblick über die Zusammensetzung von Superphosphat und Mg-Phosphat.

Tabelle 24 Zusammensetzung von Superphosphat und Mg-Phosphat

Phosphatdüngemittel	wichtigste Bestandteile	Prozentualer Anteil
Superphosphat	Kalziumdihydrogenphosphat $Ca(H_2PO_4)_2$	45
	Kalziumsulfat $CaSO_4$	50
Mg-Phosphat	Trimagnesiumphosphat $Mg_3(PO_4)_2$	37
	Kalziumsulfat $CaSO_4$	43

● *Berechnen Sie den Reinnährstoffgehalt (Phosphorpentoxid und Kalziumoxid) von Superphosphat und Mg-Phosphat!*

b) Eigenschaften und Anwendung. Die Pflanzen nehmen Phosphor nur als Phosphationen auf. Daher ist die Löslichkeit der Phosphatdüngemittel zu beachten.

60

Je eine Spatelspitze Superphosphat und Mg-Phosphat wird in Reagenzgläsern mit Wasser übergossen. Nach dem Filtrieren wird auf Phosphationen geprüft.
Vergleichen Sie die Versuchsergebnisse!

Das im Superphosphat enthaltene Kalziumdihydrogenphosphat ist in Wasser löslich. Superphosphat wird deshalb auch als Kopfdünger verwendet.
Phosphationen werden in kalkreichen Böden festgehalten, so daß sie den Pflanzen nicht mehr unmittelbar zugute kommen.

61

Kalziumdihydrogenphosphatlösung wird im Reagenzglas mit einigen Tropfen Kalkwasser versetzt.
Beobachten Sie, ob eine Umsetzung stattfindet!

Bei der Umsetzung von Kalziumdihydrogenphosphat mit Kalziumhydroxid bildet sich zunächst Kalziumhydrogenphosphat, das sich dann mit weiterem Kalziumhydroxid zu in Wasser unlöslichem Trikalziumphosphat umsetzt:

$$Ca(H_2PO_4)_2 + 2\ Ca(OH)_2 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2 + 4\ H_2O.$$

Geben Sie diese Vorgänge in der Ionenschreibweise an!

Mg-Phosphat und die anderen wasserunlöslichen Phosphatdüngemittel müssen im Boden durch Säuren aufgeschlossen werden, die zum Beispiel Pflanzenwurzeln ausscheiden. Diese Phosphatdüngemittel sind deshalb ausschließlich Grunddünger.
Granuliertes Superphosphat (Abb. 71) wird ebenfalls als Grunddünger verwendet. Beim Auflösen der Körnchen im Boden entsteht in ihrer Umgebung eine verhältnismäßig hohe Konzentration an Phosphationen, von denen weniger als bei niedrigerer Konzentration festgelegt werden. Die Pflanzen können daher Phosphationen längere Zeit aufnehmen. Die Anwendung der Granulatdüngung bedeutet demnach Ersparnis an Superphosphat bei gleicher ertragsteigernder Wirkung.
Beim Einsatz der Phosphatdüngemittel müssen auch ihre Nebenbestandteile und die Bodenreaktion beachtet werden.
Superphosphat beeinflußt die Bodenreaktion nicht nachteilig. Es besitzt auf neutralen bis schwach alkalischen Böden den größten Wirkungsgrad. Auf stark

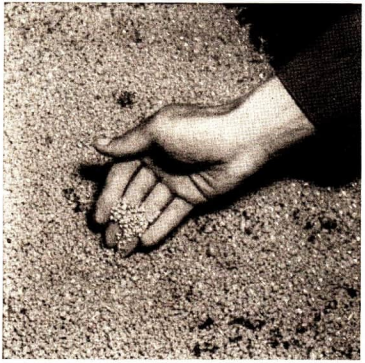


Abb. 71 Granuliertes Superphosphat

sauren Böden ist seine ertragsteigernde Wirkung gering, weil sich die Phosphationen zum Beispiel mit Aluminiumionen, die im Wasser derartiger Böden enthalten sind, zu schwerlöslichen Salzen verbinden.
Thomasphosphat wirkt wegen seines hohen Kalkgehaltes alkalisch.

62

Eine Spatelspitze Thomasphosphat wird im Reagenzglas mit einigen Millilitern Wasser geschüttelt.

● *Prüfen Sie die Flüssigkeit mit rotem Lackmuspapier!*

Thomasphosphat soll auf alkalischen Böden nicht angewendet werden. Alkalische Wirkung zeigen auch Mg-Phosphat und Alkalisinterphosphat.

Der Phosphatanteil im Superphosphat ist zum größten Teil wasserlöslich. Superphosphat dient daher auch als Kopfdünger. Die meisten übrigen Phosphatdüngemittel werden als Grunddünger eingesetzt. Ihr Phosphatanteil wird im Boden durch schwache Säuren in für die Pflanzen aufnehmbare Formen aufgeschlossen. Auf alkalischen und stark sauren Böden werden Phosphationen in schwerlöslichen Salzen gebunden.

4. Kalidüngemittel. Das Element Kalium wird dem Boden mit Kalidüngemitteln zugeführt.
a) Zusammensetzung. Die Kalidüngemittel enthalten Kaliumchlorid und Kaliumsulfat sowie andere Bestandteile (Tab. 25).

Tabelle 25 Wichtige Bestandteile einiger Kalidüngemittel

Kalidüngemittel	Zusammensetzung in %				
	KCl	K_2SO_4	$MgSO_4$	NaCl	$CaSO_4$
Sylvinit	28	—	—	56	—
40er Kalidüngesalz	65	—	1	24	6
Schwefelsaures Kali	4	89	4	—	1
Emgekali	52	—	17	20	3
Reform-Kali	21	27	30	1	10

● *Wie kann man Kalium-, Natrium- und Chloridionen in Kalidüngemitteln nachweisen?*

Nach ihrem Gehalt an Kaliumverbindungen werden die Kalidüngemittel in **Rohsalze** (bis zu höchstens 30% Kaliumverbindungen) und **konzentrierte Salze** (meist über 50% Kaliumverbindungen) eingeteilt.

● *Berechnen Sie den Reinnährstoffgehalt (Kaliumoxid) für die in Tabelle 25 genannten Kalidüngemittel! Beachten Sie, daß zwei Mol Kaliumchlorid einem Mol Kaliumoxid entsprechen!*

b) Eigenschaften und Anwendung. Kalidüngemittel sind in Wasser leicht löslich.

● *Geben Sie die Gleichungen für die Dissoziation von Kaliumchlorid und Kaliumsulfat an!*

Kaliumionen werden von Bodenkolloiden adsorbiert. Besonders großes Adsorptionsvermögen haben die schweren Böden, die im Unterschied zu den leichten Böden viel Bodenkolloide enthalten. Kalidüngemittel sind deshalb auf leichten Böden als Kopfdünger, auf schweren Böden als Grunddünger anzuwenden. Schwere Böden müssen mit Kaliumionen gesättigt sein, soll die gewünschte Ertragssteigerung eintreten. Die Kalidüngung wird oft durch Kalkgaben erst voll wirksam.

● *Begründen Sie diese Erscheinung!*

Hoher Chloridgehalt der Kalidüngemittel kann sich auf die Erträge chloridempfindlicher Kulturen, wie beispielsweise Kartoffeln, nachteilig auswirken. Derartige Kalidüngemittel werden in solchen Fällen als Grunddünger verwendet, damit die Chloridionen rechtzeitig ausgewaschen werden.

▶ **Kalidüngemittel werden auf leichten Böden als Kopf-, bei schweren Böden als Grunddünger verwendet. Kalidüngemittel mit hohem Chloridanteil sollen nur als Grunddünger eingesetzt werden.**

5. Kalkdüngemittel. Die Kalkdüngemittel enthalten den Pflanzennährstoff Kalzium und sind zugleich für die Bodenstruktur und die Ausnutzung der Nährstoffe des Bodens von großer Bedeutung.

a) Zusammensetzung. In den Kalkdüngemitteln liegt das Kalziumion im Kalziumoxid, Kalziumhydroxid und Kalziumkarbonat vor (Tab. 26).

Tabelle 26 Zusammensetzung wichtiger Kalkdüngemittel

Kalkdüngemittel	Kalziumverbindungen, Gehalt in %		
	CaO	$Ca(OH)_2$	$CaCO_3$
Branntkalk	75 bis 90	—	—
Löschkalk	—	70 bis 90	—
Karbidkalkhydrat	—	50	50
Leunakalk	—	—	70
Kohlensaurer Kalk	—	—	80

● *Wie kann man Kalzium- und Karbonationen nachweisen?*
Berechnen Sie den Reinnährstoffgehalt (Kalziumoxid) von Kalkdüngemitteln!
Vergleichen Sie den Reinnährstoffgehalt im Brannt- beziehungsweise Löschkalk, und ziehen Sie die Schlußfolgerungen hinsichtlich der Mengen, mit denen die gleiche Wirkung erreicht wird!

b) Eigenschaften und Anwendung. Bei Anwesenheit von Kalkdüngemitteln und Humus im Boden entwickeln sich in reichlichem Maße Bakterien, Pilze und Algen. Sie bewirken zusammen mit den Kalziumionen die Vereinigung von Bodenteilchen zu Krümeln und erhöhen deren Beständigkeit (Abb. 72). Die Kalziumionen können infolge zweifach positiver Ladung Bodenkolloide miteinander verbinden.

- *Weshalb ist die Krümelstruktur des Bodens vorteilhafter als die Einzelkornstruktur?*

Die Kalkdüngemittel wirken auf die Bodenreaktion ein. Darin besteht vor allem ihre Bedeutung für die Ausnutzung der Nährstoffe und die Ertragssteigerung.

- *Erklären Sie die Wirkung von Kalziumkarbonat auf sauren Böden! Erläutern Sie, weshalb durch Kalziumoxid und Kalziumhydroxid aus dem Boden Wasserstoffionen entfernt werden!*

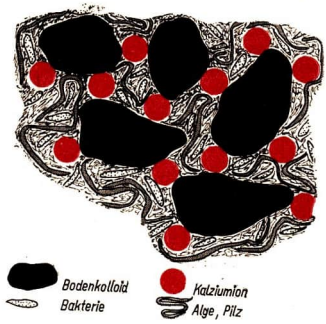


Abb. 72 Bodenkrümel

Kalziumoxid und Kalziumhydroxid binden zugleich das in der Bodenluft enthaltene Kohlendioxid. Dadurch wird die Bildung von Kohlensäure unterbunden.

- *Geben Sie die chemischen Gleichungen für die Reaktion von Kalziumoxid und Kalziumhydroxid mit Kohlendioxid an!*

Übermäßige Düngung mit Kalziumoxid und Kalziumhydroxid hat verhältnismäßig schnell alkalische Bodenreaktion zur Folge. Sie behindert das Wachstum mehrerer Arten von Kulturpflanzen.

- *Erklären Sie, weshalb übermäßige Düngung mit Kalziumoxid und Kalziumhydroxid alkalische Bodenreaktion beschleunigt erreichen läßt!*

Kalziumoxid- und kalziumhydroxidhaltige Düngemittel müssen bald in den Boden eingearbeitet werden, da sie sich sonst mit dem Kohlendioxid der Luft verbinden und bei Wassereinwirkung den Boden verschmieren.

- **Durch die Kalkdüngung wird vor allem dafür gesorgt, daß die Krümelstruktur des Bodens und eine für die Pflanzen günstige Bodenreaktion erhalten bleiben oder erreicht werden. Bei Kalkmangel tritt saure Bodenreaktion auf.**

6. Mehrnährstoffdünger und Düngermischungen. Mehrnährstoffdünger und Düngermischungen enthalten verschiedene Nährstoffe. Deshalb ist der Arbeitsaufwand bei Anwendung dieser Dünger verhältnismäßig klein.

Mehrnährstoffdünger werden von der chemischen Industrie hergestellt. Zu ihnen gehören **Kaliammonsalpeter**, **Am-Sup-Ka**[1], **Schlempekaliphosphat** und **Nitrophoska**. Von den beiden erstgenannten Düngern ist die chemische Zusammensetzung in Tabelle 27 angegeben.

Tabelle 27 Zusammensetzung von Kaliammonsalpeter und Am-Sup-Ka

Mehrnährstoffdünger	Bestandteile		Anteil in %
Kaliammonsalpeter	Kaliumnitrat	KNO_3	55
	Ammoniumchlorid	NH_4Cl	28
	Kaliumchlorid	KCl	7
	Kalziumkarbonat	$CaCO_3$	7
	Natriumchlorid	NaCl	2,5
	Wasser	H_2O	0,5
Am-Sup-Ka	Ammoniumsulfat	$(NH_4)_2SO_4$	46
	Kaliumchlorid	KCl	33
	Kalziumdihydrogenphosphat	$Ca(H_2PO_4)_2$	21

● *Berechnen Sie den Reinnährstoffgehalt und das Verhältnis der Nährstoffe im Kaliammonsalpeter und Am-Sup-Ka!*

Schlempekaliphosphat hat einen Nährstoffgehalt von 18% Phosphorpentoxid, 27% Kalziumoxid, 18% Kaliumoxid sowie 13% Magnesiumoxid. Der Nährstoffgehalt von Nitrophoska beträgt etwa 12% Stickstoff, 12% Phosphorpentoxid und 21% Kaliumoxid. Kaliammonsalpeter kann als Kopfdünger verwendet werden. Am-Sup-Ka und Nitrophoska werden kurz vor der Aussaat gestreut.

Düngermischungen werden in den landwirtschaftlichen Betrieben hergestellt. Beim Mischen müssen die chemischen Eigenschaften der Düngemittel berücksichtigt werden, damit keine gesundheitlichen Schäden eintreten und Nährstoffverluste vermieden werden.

63

Etwas Ammonsulfat und Branntkalk werden in einer Porzellanschale mit Wasser angefeuchtet und mit einem Glasstab gemischt.

● *Führen Sie die Geruchsprobe durch!*
Prüfen Sie außerdem mit angefeuchtetem rotem Lackmuspapier, das Sie über die Mischung halten!

Ammonsulfat setzt sich mit Brannt- oder Löschkalk um. Bei der Reaktion entsteht Ammoniak. Ammoniumhaltige Düngemittel dürfen also nicht mit kalkhaltigen gemischt werden.

[1] Abkürzung für Ammoniak-Superphosphat-Kali-Dünger

Geben Sie die Gleichung für die Reaktion von Ammoniumsulfat mit Kalziumhydroxid an!

Düngermischungen aus nitrathaltigen Düngemitteln und Superphosphat sollen nicht gelagert werden. Die Nitrate reagieren mit der im Superphosphat in geringer Menge enthaltenen Phosphorsäure, und es entweichen Stickstoffoxide. Das Mischen dieser Düngemittel führt daher zu Stickstoffverlusten. Ferner darf nicht in geschlossenen Räumen gearbeitet werden. Düngemittel mit hygroskopischen Bestandteilen, die zum Beispiel in kali- und nitrathaltigen Düngern enthalten sind, erhärten bei längerer Lagerung, sie müssen deshalb unmittelbar nach dem Mischen ausgestreut werden. In den landwirtschaftlichen Betrieben werden **Mischungstafeln** (Abb. 73) verwendet, in denen diese und ähnliche Vorgänge berücksichtigt sind.

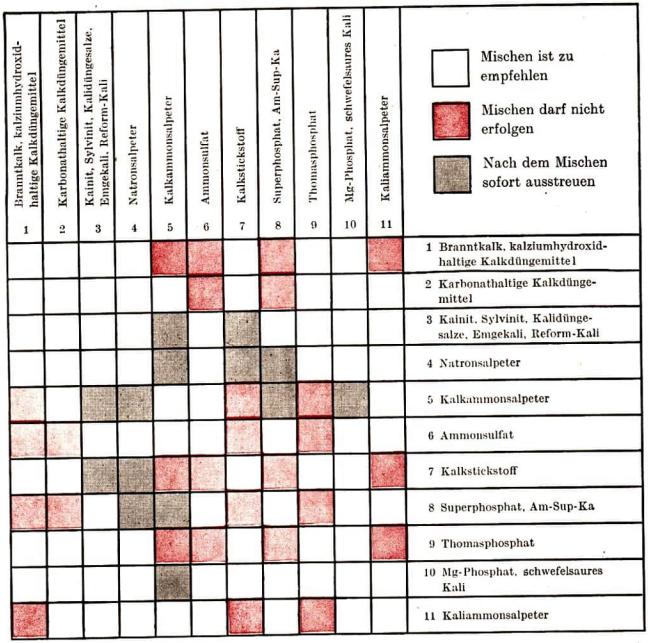


Abb. 73 Düngermischungstafel

Wiederholungsfragen und Aufgaben

1. Informieren Sie sich in dem landwirtschaftlichen Betrieb, den Sie kennengelernt haben, über Bodenreaktion und Kalkzustand der Felder!
2. Erläutern Sie die Vorgänge Ionenadsorption und Austauschadsorption!
3. Beschreiben Sie Bodenuntersuchungen, die in Ihnen bekannten landwirtschaftlichen Betrieben durchgeführt werden!
4. Ermitteln Sie die Zusammenhänge, die zwischen den Nährstoffkarten und den Düngerplänen in landwirtschaftlichen Betrieben bestehen!
5. Stellen Sie fest, welche Düngemittel in dem landwirtschaftlichen Betrieb verwendet werden, den Sie kennengelernt haben! Wie hoch ist der Reinnährstoffgehalt dieser Düngemittel?
6. Weisen Sie die wichtigsten Pflanzennährstoffe in den für Sie zugänglichen Düngemitteln nach!
7. Erklären Sie die Wirkung von Kalkdüngemitteln auf Bodenreaktion und Bodenstruktur!
8. Nennen Sie Eigenschaften von Stickstoff-, Phosphor- und Kalidüngemitteln, die für deren richtige Anwendung wichtig sind!
9. Erläutern Sie die Regeln für das Mischen von Düngemitteln mit Hilfe von Abbildung 73!
10. Stellen Sie die Angaben über die bei verschiedenen Düngemitteln erzielte Ertragssteigerung aus Aufklärungsmaterial zusammen!

7. KAPITEL

Reaktionen in wäßrigen Lösungen – Massenwirkungsgesetz

Chemische Reaktionen unterliegen bestimmten erkennbaren Naturgesetzen. Das Massenwirkungsgesetz, das vor rund einhundert Jahren entdeckt wurde und das wir im folgenden Kapitel kennenlernen, ist bei vielen chemischen Umsetzungen wirksam. Seine Kenntnis und die richtige Anwendung seiner Aussagen tragen wesentlich dazu bei, eine Reihe chemisch-technischer Verfahren mit größtem wirtschaftlichen Nutzen durchzuführen. Bei Neutralisationsvorgängen, die zum Beispiel in den Laboratorien chemischer Betriebe zur Kontrolle des Produktionsablaufes und der Qualität der Erzeugnisse angewendet werden, spielt das Massenwirkungsgesetz ebenfalls eine Rolle. Mit seiner Hilfe lassen sich bestimmte chemische Reaktionen quantitativ betrachten. Das gilt auch für Fällungsreaktionen, die zum Nachweis von Ionen in wäßrigen Lösungen dienen.



Konzentrationsmaße

Lösungen sind vollständige Mischungen zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel. Als gebräuchlichstes Lösungsmittel lernten wir das Wasser kennen. Den Gehalt von Lösungen an gelöstem Stoff haben wir bisher nur allgemein durch Angaben wie verdünnt, gesättigt oder konzentriert bezeichnet.

● *Erläutern Sie an Hand von Beispielen, was unter einer verdünnten, konzentrierten beziehungsweise gesättigten Lösung zu verstehen ist.*

Vielfach ist es aber erforderlich, die Menge des gelösten Stoffes in einer Lösung, seine **Konzentration,** genau festzulegen. Wir beschäftigen uns deshalb mit einigen wichtigen **Konzentrationsmaßen.**

1. Masseprozente. Die Angabe der Konzentration einer Lösung in **Masseprozenten (Prozenten)** findet man besonders häufig. Wir verstehen darunter die Masse des gelösten Stoffes in 100 g der gesamten Lösung und definieren:

▶ $$\text{Masseprozente (Masse-\% oder \%)} = \frac{\text{gelöster Stoff in g}}{\text{Lösung in g}} \cdot 100$$

Eine 8%ige Kaliumchloridlösung zum Beispiel enthält in 100 g Lösung 8 g Kaliumchlorid und 92 g Wasser.

64

Wir stellen 500 g 10%ige Natriumchloridlösung her.
Wieviel Wasser und wieviel Natriumchlorid sind zu verwenden?
Wir wägen die erforderliche Menge Salz in ein Becherglas ein und setzen aus einem Meßgefäß das entsprechende Volumen Wasser hinzu. Danach ist mit Hilfe eines Glasstabes zu mischen.

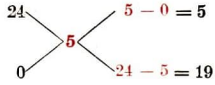
Zur Herstellung einer Lösung bestimmten Prozentgehaltes wird die entsprechende Menge Substanz abgewogen. Da bei Raumtemperatur ein Gramm einem Milliliter Wasser gleichzusetzen ist, kann man, statt das Wasser zu wägen, das entsprechende Volumen aus einem Meßgefäß zum zu lösenden Stoff zugeben. Wenn besonders hohe Genauigkeit verlangt wird, so ist die Dichte des Wassers unter den jeweiligen Bedingungen zu berücksichtigen.

● *Drücken Sie den Gehalt folgender Lösungen in Masseprozenten aus:*
a) 24 g Natriumhydroxid in 60 g Lösung,
b) 12 g Natriumkarbonat in 80 g Wasser.

Eine Lösung bestimmten Prozentgehaltes läßt sich auch aus einer konzentrierteren durch Verdünnen herstellen. Das Mischungsverhältnis berechnet man dann mit Hilfe des **Mischungskreuzes** (Abb. 74). Wir wenden die Aussagen des Mischungskreuzes auf folgendes Beispiel an:
Aus einer 24%igen Natriumhydroxidlösung soll eine 5%ige Natriumhydroxidlösung durch Zugabe von Wasser hergestellt werden. Uns sind folgende Größen gegeben:

Prozentzahl der vorhandenen Lösung:	24
Prozentzahl der herzustellenden Lösung:	5
Prozentzahl der hinzuzumischenden Lösung (Wasser):	0.

Wir setzen diese Werte in das Mischungskreuz ein:



Zur Herstellung der 5%igen Natriumhydroxidlösung sind 5 Masseteile 24%ige Natriumhydroxidlösung mit 19 Masseteilen Wasser zu mischen.

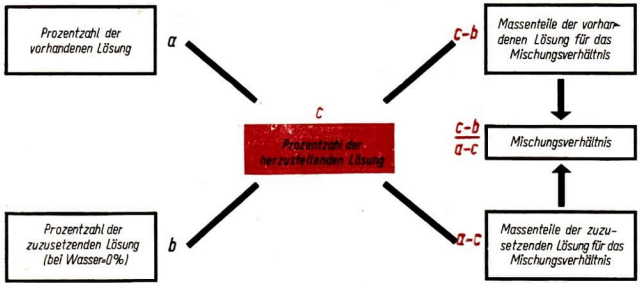


Abb. 74 Mischungskreuz

- *Versuchen Sie, dieses Mischungsverhältnis rechnerisch zu ermitteln! Weisen Sie die Gültigkeit des Mischungskreuzes nach!*
  In welchem Verhältnis muß man mischen, um aus einer 80%igen Lösung eine 5%ige Lösung zu erhalten?
  Wieviel Wasser wird gebraucht, wenn
  a) 50 g einer 10%igen Kaliumchloridlösung auf 2% und
  b) 10 g einer 65%igen Salpetersäure auf 5%
  verdünnt werden sollen?
  Was ist beim Verdünnen zu beachten?

2. Volumenprozente. Unter **Volumenprozenten (Vol.-%)** versteht man die Anzahl Milliliter eines Stoffes, die in 100 ml eines Gemisches enthalten sind.
Die Konzentration von Gasen in Gasgemischen wird meistens in Volumenprozenten angegeben.

● *Nennen Sie dafür Beispiele!*
Generatorgas wurde an Hand einer Probe von 50,0 ml wie folgt analysiert: Beim Behandeln mit Kalilauge wurden 2,2 ml der Probe absorbiert, 16,7 ml konnten als Kohlenmonoxid ermittelt werden. Der Rest der Probe wurde als Stickstoff angenommen. Geben Sie die Zusammensetzung des Generatorgases in Volumenprozenten an!

Die Zusammensetzung von Flüssigkeitsgemischen wird nur in Ausnahmefällen, zum Beispiel bei Äthanol(Alkohol)-Wasser-Gemischen, in Volumenprozenten angegeben. Eine 20 Vol.-%ige Lösung von Äthanol (Alkohol) in Wasser würde 20 ml Äthanol in 100 ml Lösung enthalten.

● *Wieviel Wasser würde 80 Vol.-%iges Äthanol (Alkohol) enthalten?*

3. Molarität. Unter **Molarität (m)** verstehen wir die in einem Liter Lösung enthaltene Anzahl Mole des gelösten Stoffes.

▶ $$\text{Molarität (m)} = \frac{\text{Mole des gelösten Stoffes}}{\text{1 Liter Lösung}}$$

Man spricht von einfach molarer oder 1-molarer (1 m), 2-molarer (2 m), 1,3-molarer (1,3 m), 0,5-molarer (0,5 m) Lösung usw. Bei der Molarität wird ebenfalls von der Masse des gelösten Stoffes ausgegangen, die jedoch in Molen ausgedrückt ist. Die Zahl der Mole errechnet man sich als Quotient von Masse und Molekulargewicht.

▶ $$\text{Zahl der Mole} = \frac{\text{Masse des Stoffes in Gramm}}{\text{Molekulargewicht}}$$

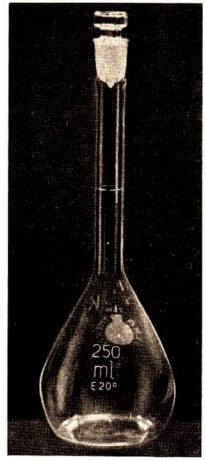
Sie wird hier im Gegensatz zu den Masseprozenten nicht zur Masse der Lösung, sondern zum Volumen (1 Liter) in Beziehung gesetzt. Eine einfach molare Lösung von Natriumhydroxid (1 m) enthält also 1 Mol oder 40 g reines Natriumhydroxid, und eine 2 m Schwefelsäure hat einen Gehalt von 2 Molen oder 196 g reiner Säure in jeweils einem Liter Lösung.

▲ 65
Wir stellen eine 0,1 m Natriumhydroxidlösung her.
Wieviel Natriumhydroxid ist zu verwenden?
Die entsprechende Menge Natriumhydroxid wird in einen Meßkolben eingewogen. Danach setzen wir etwas Wasser hinzu und füllen unter Umschütteln bis zur Ringmarke auf.

Zur Herstellung einer Lösung bestimmter Molarität wägt man in einen **Meßkolben** (Abb. 75) die notwendige Menge des festen, reinen Stoffes ein, löst in wenig Wasser und füllt dann unter mehrmaligem Umschütteln bis zu der am Kolbenhals eingeätzten Ringmarke auf. Dabei soll die Temperatur eingehalten werden, die auf der Eichmarke angegeben ist.

● *Wie muß man eine 0,1 m Natriumchloridlösung und eine 0,5 m Bariumchloridlösung herstellen?*

Abb. 75 Meßkolben



In einem Mol jedes Stoffes sind gleich viele Moleküle enthalten. Molare Lösungen geeigneter Stoffe können deshalb im Verhältnis einfacher Volumenverhältnisse miteinander reagieren. So werden 10 ml 1 m Salzsäure von 10 ml einer 1 m Natronlauge neutralisiert. Bei 1 m Schwefelsäure benötigt man die doppelte Menge Natronlauge.

● *Begründen Sie dieses Verhältnis!*

Lösungen gleicher Masseprozente können sich nicht in dieser Weise umsetzen.

● *Begründen Sie auch diese Feststellung!*

4. Normalität. Wie wir bereits wissen, ist es nicht immer möglich, zum Beispiel bei Neutralisationsreaktionen, gleiche Volumen molarer Lösungen umzusetzen. Berücksichtigt man die **Äquivalentgewichte** der Stoffe, die miteinander reagieren sollen, bei der Herstellung von Lösungen, so können sich stets gleiche Volumina von Lösungen umsetzen.
Man erhält das Äquivalentgewicht, indem das Atom- beziehungsweise Molekulargewicht durch die stöchiometrische Wertigkeit geteilt wird.

$$\text{Äquivalentgewicht} = \frac{\text{Molekulargewicht (bzw. Atomgewicht)}}{\text{stöchiometrische Wertigkeit}}$$

Der Begriff „stöchiometrische Wertigkeit" wird hier auch auf Verbindungen ausgedehnt. Während alle Elemente und Verbindungen stets nur ein bestimmtes Atom- oder Molekulargewicht haben, können sie jedoch verschiedene Äquivalentgewichte besitzen, die von der stöchiometrischen Wertigkeit abhängen, mit der sie bei einer Reaktion auftreten. Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über Äquivalentgewichte einiger Verbindungen (Tab. 28). Ein **Grammäquivalent (Val)** ist die Masse eines Stoffes in Gramm, die durch das Äquivalentgewicht angegeben wird.

$$\text{Grammäquivalent (Val)} = \frac{\text{Mol (bzw. Grammatom)}}{\text{stöchiometrische Wertigkeit}}$$

Unter **Normalität (n)** verstehen wir dann die in einem Liter Lösung enthaltene Anzahl Grammäquivalente eines Stoffes.

$$\text{Normalität (n)} = \frac{\text{Grammäquivalente des gelösten Stoffes}}{\text{1 Liter Lösung}}$$

Tabelle 28 Beispiele für Molekular- und Äquivalentgewichte einiger Verbindungen

Verbindung	Formel	Molekular-gewicht	stöchiometrische Wertigkeit	Äquivalent-gewicht
Salzsäure	HCl	36,5	I	36,5
Schwefelsäure	H_2SO_4	98,0	II	49,0
Phosphorsäure	H_3PO_4	98,0	III	32,7
Natronlauge	NaOH	40,0	I	40,0
Kalziumhydroxid	$Ca(OH)_2$	74,1	II	37,05
Natriumchlorid	NaCl	58,5	I	58,5
Eisen(II)-chlorid	$FeCl_2$	126,8	II	63,4
Eisen(III)-chlorid	$FeCl_3$	162,3	III	54,1

Lösungen bestimmter Normalität heißen **Normallösungen**. Meistens werden einfach normale (1 n) und zehntelnormale Lösungen (0,1 n) verwendet.
Bei einwertigen Stoffen wie Salzsäure oder Natronlauge stimmt die Konzentration molarer und normaler Lösungen überein. Ihre Herstellung erfolgt durch Einwaage entsprechender Mengen und Lösen im Meßkolben.

● *Erläutern Sie die Herstellung einer 1 n Silbernitratlösung, einer 2 n Bariumchloridlösung sowie einer 0,1 n Schwefelsäure!*

Bei einigen Substanzen ist ein genaues Einwägen nicht möglich, weil sie Gase aus der Luft aufnehmen. In solchen Fällen wird nur eine annähernd genaue Einwaage gemacht und anschließend ein Korrekturfaktor (*f*) ermittelt, den man bei der Anwendung der Lösung berücksichtigt.
Wir vergleichen die Wirkung von normalen und molaren Lösungen.

66

Die Apparatur wird nach Abbildung 76 zusammengestellt. In den einen Erlenmeyerkolben (150 ml) werden 10 ml 0,1 n Salzsäure, in den anderen 10 ml 0,1 n Schwefelsäure pipettiert. Dann gibt man in jeden Kolben eine Spatelspitze Magnesiumspäne und verschließt sofort wieder. Durch mehrmaliges Schütteln der Kolben wird für eine vollständige Umsetzung gesorgt. Den Versuch wiederholt man mit 0,1 m Salzsäure und 0,1 m Schwefelsäure.

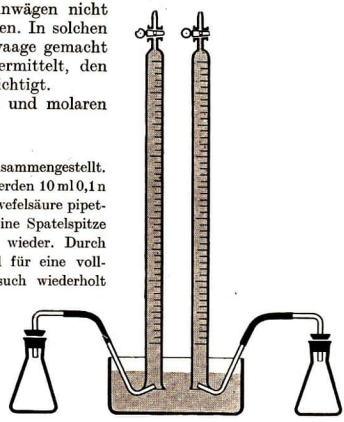


Abb. 76 Ermittlung der Wirkung von Säuren

● *Geben Sie die Reaktionsgleichungen an! Vergleichen Sie die entstehenden Gasmengen! Bestätigen Sie die bisherigen Aussagen über molare und normale Lösungen! Erklären Sie, warum Normallösungen in der Praxis häufiger als molare Lösungen angewendet werden!*

● *Geben Sie die Molarität und Normalität von Lösungen an, die in einem Liter folgende Substanzmassen enthalten:*
a) 73 g Chlorwasserstoff
b) 4,9 g Schwefelsäure
c) 13,7 g Bariumhydroxid.
Wieviel Substanz ist zur Herstellung von je einem Liter folgender Lösungen einzuwägen:
a) 1 m Salpetersäure
b) 0,1 m Natriumhydroxidlösung
c) 0,01 n Silbernitratlösung?

In der folgenden Tabelle sind die uns bekannten Konzentrationsmaße gegenübergestellt (Tab. 29).

Tabelle 29 Übersicht über einige Konzentrationsmaße

Konzentrationsmaß	Angabe des gelösten Stoffes	bezogen auf
Masseprozente	Masse in Gramm	100 Gramm Lösung
Volumenprozente	Volumen in Milliliter	100 Milliliter Lösung
Molarität	Masse in Mol	1 Liter Lösung
Normalität	Masse in Grammäquivalent (Val)	1 Liter Lösung

Die Rolle des Wassers bei der elektrolytischen Dissoziation

Wasser ist ein gutes Lösungsmittel für Basen, Säuren und Salze (Elektrolyte). Wir lernen nun kennen, weshalb dem Wasser im Gegensatz zu anderen Lösungsmitteln bei der elektrolytischen Dissoziation besondere Bedeutung zukommt.

● *Was verstehen Sie unter elektrolytischer Dissoziation?*

1. Das Wassermolekül. Wir betrachten zunächst einige Eigenschaften des Wassermoleküls, die für die elektrolytische Dissoziation wichtig sind.

● *Geben Sie die Formel des Wassers in der Elektronenschreibweise an!*

Die Elektronenpaare sind im Wassermolekül stärker beim Sauerstoff als beim Wasserstoff lokalisiert. Sauerstoff hat dadurch schwach negativen, Wasserstoff schwach positiven Charakter. Das Wassermolekül ist somit ein Beispiel für die Übergangsformen zwischen Atombindung und Ionenbeziehung, wobei hier der Atombindungs-

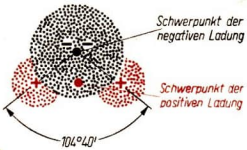


Abb. 77 Wassermolekül als Dipol

charakter überwiegt. Die geringe Eigendissoziation des Wassers ist eine Bestätigung für die schwach ausgebildete Ionenbeziehung im Wassermolekül. Die beiden Wasserstoffatome und das Sauerstoffatom sind im Wassermolekül nicht in einer Reihe gestreckt angeordnet, sondern sie bilden auf Grund bestimmter Gesetzmäßigkeiten im Aufbau der Elektronenhülle einen Winkel von 104° 40′ (Abb. 77). Die Schwerpunkte von positiver und negativer Ladung fallen im Molekül daher nicht zusammen. Moleküle, die nach außen neutral sind, jedoch eine unsymmetrische Ladungsverteilung besitzen, bezeichnet man als **Dipole**. Eine Seite eines solchen Dipolmoleküls erscheint negativ, die andere positiv geladen. Bringt man Dipolmoleküle in ein elektrisches Feld, so richten sie sich aus (Abbildung 78). In engem Zusammenhang mit dem Dipolcharakter des Wassers steht auch seine hohe **Dielektrizitätskonstante**. Sie beträgt bei 20 °C etwa 80.

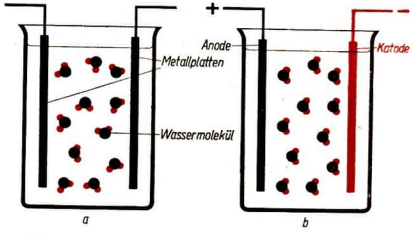


Abb. 78 Wasserdipole im elektrischen Feld

● *Erklären Sie den Begriff Dielektrizitätskonstante und seine Bedeutung auf Grund Ihrer Erkenntnisse aus dem Physikunterricht!*

▶ **Wassermoleküle sind Dipole. Sie sind durch unsymmetrische Ladungsverteilung gekennzeichnet. Wasser besitzt eine hohe Dielektrizitätskonstante.**

2. Dissoziation der Elektrolyte. Die Bedeutung der genannten Eigenschaften des Wassers für die **elektrolytische Dissoziation** erklären wir uns am Beispiel von Natriumchlorid. Im Kristallgitter des Natriumchlorids sind bereits Natrium- und Chloridionen vorhanden.

● *Fertigen Sie über den Aufbau der Elementarzelle des Natriumchloridgitters eine schematische Zeichnung an!*

Bei der Dissoziation werden die zwischen den Ionen im Gitter vorhandenen, vorwiegend elektrostatischen Kräfte überwunden. Die Wassermoleküle dringen auf Grund ihrer geringen Größe, im Vergleich zu den Molekülen anderer Lösungsmittel, leichter in das Ionengitter ein. Das Wasser schwächt infolge seiner hohen Dielektrizitätskonstante die Gitterkräfte auf $\frac{1}{80}$, so daß sich die Ionen leicht trennen können. Die hohe Dielektrizitätskonstante des Wassers ist also die wesentlichste Voraussetzung für die elektrolytische Dissoziation. Nach der Auflösung des Gitterverbandes



Abb. 79 Natriumion mit Hydrathülle

orientieren sich die Wassermoleküle um die Natrium- und Chloridionen in der Lösung. So lagern sich zum Beispiel an das positive Natriumion die Wasserdipole mit ihrem negativen Pol an (Abb. 79). Die Ionen sind dann von einer **Hydrathülle** (Wasserhülle) umgeben. Diese Erscheinung wird als **Hydratation** bezeichnet. Durch die Hydratation und die hohe Dielektrizitätskonstante des Wassers können sich die Ionen nicht zum Ionengitter vereinigen, sie bleiben in der Lösung frei beweglich.

Die elektrolytische Dissoziation ist nach diesen Überlegungen im wesentlichen von zwei einander entgegenwirkenden Faktoren abhängig, von den Kräften, welche die Teilchen des Elektrolyten zusammenhalten und von der diese Kräfte herabsetzenden Wirkung des Wassers. Die elektrolytische Dissoziation muß demnach zu einem Gleichgewicht führen.

3. Stärke von Elektrolyten. Wir untersuchen, ob alle Elektrolyte gleich stark dissoziieren.

67

In der Versuchsanordnung nach Abbildung 76 (Seite 126) lassen wir gleiche Mengen 0,1 n Salzsäure und 0,1 n Äthansäure (Essigsäure), beginnend zu gleicher Zeit, mit Magnesium reagieren. Die innerhalb von 10 s entstehende Gasmenge wird abgelesen. Der Versuch wird beendet, wenn sich die Säuren vollständig umgesetzt haben.

Bei beiden Reaktionen von Versuch 67 entsteht die gleiche Wasserstoffmenge.

● *Geben Sie dafür eine Begründung!*

Die Geschwindigkeit der Wasserstoffentwicklung ist jedoch unterschiedlich. Salzsäure setzt sich sehr lebhaft mit dem Metall um, Äthansäure (Essigsäure) dagegen nur sehr langsam. Mit diesem Verhalten beider Säuren läßt sich die Einteilung in starke Säuren (z. B. Salzsäure) und schwache Säuren (z. B. Äthansäure) veranschaulichen; allgemein wird zwischen **starken** und **schwachen Elektrolyten** unterschieden.

Auf Grund der Erkenntnis, daß die elektrolytische Dissoziation zu einem Gleichgewicht führt, läßt sich eine erste Erklärung für die starken und schwachen Elektrolyte geben: Da die Kräfte zwischen den Ionen in Ionengittern verschieden sind, muß auch die Lage des Gleichgewichts bei den einzelnen Elektrolyten unterschiedlich sein. Einige Elektrolyte, besonders die starken Säuren und Basen sowie die meisten Salze, dissoziieren nahezu vollständig. Man bezeichnet sie als starke Elektrolyte. Demgegenüber ist bei den schwachen Elektrolyten das Gleichgewicht weitgehend nach der Seite der undissoziierten Anteile verschoben.

Die Richtigkeit dieser Behauptung läßt sich experimentell überprüfen.

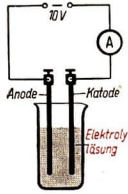


Abb. 80 Untersuchung der Leitfähigkeit von Elektrolyten

68

In der Versuchsanordnung nach Abbildung 80 wird die Stromstärke bei gleicher Spannung für folgende Lösungen gemessen:

2n Salzsäure, 2n Schwefelsäure, 2n Phosphorsäure, 2n Äthansäure, 2n Kalilauge, 2n Ammoniaklösung, 2n Natriumchloridlösung und 2n Ammoniumkarbonatlösung.

● *Ordnen Sie die Elektrolyte nach der Stärke des durch die Lösungen fließenden Stromes! Vergleichen Sie die Ergebnisse von Versuch 68 mit Versuch 67 (Salzsäure, Äthansäure!)!*

Der Stromtransport durch eine Elektrolytlösung hängt vor allem von der Menge freier Ionen, nicht aber von den zwar gelösten, aber undissoziierten Bestandteilen ab. Legt man an verschiedene Elektrolyte gleicher Normalität mit Hilfe von Kohleelektroden eine bestimmte Spannung an, so fließt ein um so stärkerer Strom, je vollständiger die Dissoziation ist.
Für die Leitfähigkeit ist neben der Anzahl der Ionen auch deren Wanderungsgeschwindigkeit bestimmend. Sie liegt für fast alle Ionen etwa in der gleichen Größenordnung und ist nur bei Wasserstoff- und Hydroxidionen besonders groß.

▶ **Die elektrolytische Dissoziation führt zu einem Gleichgewicht, dessen Lage bei den einzelnen Elektrolyten unterschiedlich ist. Wir unterscheiden zwischen starken, weitgehend dissoziierten und schwachen, sehr wenig dissoziierten Elektrolyten.**

Massenwirkungsgesetz

1. Ableitung des Massenwirkungsgesetzes. Wir wissen, daß die Lage des Gleichgewichts bei einem chemischen Vorgang von Druck, Temperatur und der Konzentration der Reaktionsteilnehmer abhängig ist. Mit Hilfe des Prinzips von LE CHATELIER konnten wir qualitative Aussagen über den Ablauf einer Gleichgewichtsreaktion unter bestimmten Bedingungen machen.

● *Erläutern Sie das Prinzip von Le Chetalier an Beispielen!*

Wir untersuchen jetzt das chemische Gleichgewicht quantitativ und beschränken uns zunächst nur auf seine Konzentrationsabhängigkeit. Temperatur und Druck setzen wir als konstant voraus. Die zu betrachtende Gleichgewichtsreaktion soll ferner in einem **homogenen**[1] **System** ablaufen. Dort sind die Stoffe nicht durch Grenzflächen getrennt, das heißt, die Stoffe sind völlig durchmischt. Lösungen und Gase sind solche homogenen Systeme.

● *Nennen Sie Beispiele für Reaktionen in homogenen Systemen!*

In **heterogenen**[2] **Systemen** befinden sich zwischen den Stoffen Grenzflächen. Ein Beispiel für ein heterogenes System ist Salpetersäure, die mit metallischem Magnesium in Berührung steht.
Bei unseren Überlegungen gehen wir von der allgemeinen homogenen Gleichgewichts-Reaktion

$$A + B \rightleftharpoons C + D$$

aus.

[1] homo (griechisch) = gleichartig
[2] heteros (griechisch) = anders beschaffen

● *Erläutern Sie die bei der Hin- und Rückreaktion eintretenden Veränderungen in der Konzentration der Stoffe A, B, C und D qualitativ!*

Wir betrachten zunächst die Hinreaktion, die mit der Geschwindigkeit v_H abläuft:

$$A + B \rightarrow C + D.$$

Unter der Reaktionsgeschwindigkeit v verstehen wir bei chemischen Vorgängen die Änderung der Konzentration der Stoffe in der Zeiteinheit. Die Reaktionsgeschwindigkeit gibt somit an, wieviel Moleküle eines Stoffes in einer bestimmten Zeit entstehen beziehungsweise zerfallen. Durch die Umsetzung der Ausgangsstoffe A und B nimmt deren Konzentration ab, während die der Reaktionsprodukte C und D wächst. Die Umsetzung kann nur eintreten, wenn Teilchen von A und B auf Grund ihrer Bewegung zusammenstoßen. Je größer die Zahl der Zusammenstöße ist, desto mehr Teilchen A und B reagieren. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt also von der Zahl der Zusammenstöße (Z) in einer bestimmten Zeit ab:

$$v_H \sim Z. \tag{1}$$

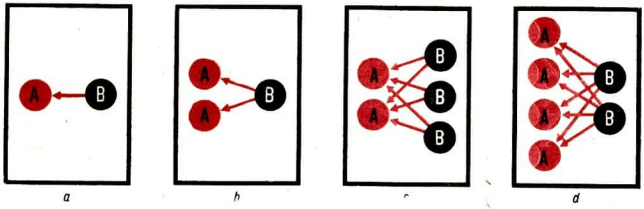


Abb. 81 Mögliche Zusammenstöße in Abhängigkeit von der Anzahl der Teilchen
a) 1 Möglichkeit = 1 Teilchen A · 1 Teilchen B; b) 2 Möglichkeiten = 2 Teilchen A · 1 Teilchen B; c) 6 Möglichkeiten = 2 Teilchen A · 3 Teilchen B; d) 8 Möglichkeiten = 4 Teilchen A · 2 Teilchen B

Diese Zahl der möglichen Zusammenstöße steht im Zusammenhang mit der Anzahl der Teilchen A und B, die in einem bestimmten Volumen enthalten sind (Abb. 81). Die in Abbildung 81 getroffenen Feststellungen können auch auf eine große Zahl von Teilchen übertragen werden. Wir leiten dann ab, daß die Anzahl der Zusammenstöße (Z) dem Produkt der Konzentration von A und B proportional ist. Wir kennzeichnen die molare Konzentration von Stoffen, indem wir das chemische Zeichen in eckige Klammern setzen. Dann gilt

$$Z \sim [A] \cdot [B]. \tag{2}$$

Nicht jeder Stoß muß jedoch zu einer Reaktion führen. Der Anteil erfolgreicher Stöße ist bei einer bestimmten Temperatur für jedes Reaktionsgemisch eine konstante Größe, die wir mit k_H bezeichnen.
Eingesetzt in die Gleichung (1) ergibt sich

$$v_H = k_H \cdot [A] \cdot [B]. \tag{3}$$

Die Geschwindigkeit v_H der Hinreaktion ändert sich, bis der Gleichgewichtszustand erreicht ist. Sie ist anfangs größer als im Gleichgewichtszustand, da die Konzentration der Ausgangsstoffe A und B ebenfalls höher ist. Die Konzentration nimmt mit fortschreitender Umsetzung ab, daher wird auch die Geschwindigkeit der Hinreaktion geringer.
Für die Geschwindigkeit v_R der Rückreaktion

$$A + B \leftarrow C + D$$

lassen sich die gleichen Überlegungen wie bei der Hinreaktion anstellen. Es ergibt sich

$$v_R = k_R \cdot [C] \cdot [D]. \tag{4}$$

Die beiden Geschwindigkeitskonstanten k_H und k_R haben verschiedene Werte, da sie für die Gemische verschiedener Ausgangsstoffe gelten.
Im Gleichgewichtszustand tritt, wie wir schon wissen, nach außen keine Reaktion mehr in Erscheinung. Die Geschwindigkeit der Hinreaktion ist gleich der der Rückreaktion. Es gilt also

$$v_H = v_R. \tag{5}$$

Durch Einsetzen der Gleichungen (3) und (4) ergibt sich

$$k_H \cdot [A] \cdot [B] = k_R \cdot [C] \cdot [D] \tag{6}$$

oder, umgeformt bei konstanter Temperatur,

$$\frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} = \frac{k_H}{k_R} = K. \tag{7}$$

Das **Massenwirkungsgesetz (MWG)** wurde von den norwegischen Chemikern Cato Maximilian Guldberg und Peter Waage entdeckt und von ihnen 1867 in der angegebenen Weise (7) mathematisch ausgedrückt.
Die Gleichgewichtskonstante K gilt nur für eine bestimmte Reaktion bei einer bestimmten Temperatur. Verändert sich die Temperatur, so ändert sich folglich auch die Gleichgewichtskonstante. Bei der Angabe von Gleichgewichtskonstanten sind deshalb stets die Temperatur und die Reaktion zu vermerken, für die sie gelten. Da der Wert eines Bruches um so größer ist, je größer sein Zähler und je kleiner sein Nenner sind, hat man sich bei der Formulierung des Massenwirkungsgesetzes geeinigt, die Konzentration der Reaktionsprodukte in den Zähler des Bruches zu schreiben. So kann man von der Gleichgewichtskonstanten auf die Ausbeute bei einer chemischen Reaktion schließen.

● *Schätzen Sie die Konzentration der Endstoffe bei kleiner und bei großer Gleichgewichtskonstanten ein!*

Das Massenwirkungsgesetz sagt aus, daß bei einer Reaktion im Gleichgewichtszustand der Quotient aus dem Produkt der molaren Konzentrationen der Reaktionsprodukte und dem Produkt der molaren Konzentrationen der Ausgangsstoffe einen konstanten Wert annimmt.

An chemischen Reaktionen sind häufig mehrere Mole beziehungsweise Grammatome des gleichen Stoffes beteiligt. In der Reaktionsgleichung für einen solchen Vorgang bringen wir das durch Koeffizienten vor dem Symbol beziehungsweise der Formel zum Ausdruck. Eine allgemeine Gleichung, wie wir sie zur Ableitung des Massenwirkungsgesetzes benutzen, würde dann beispielsweise lauten:

$$2\,A + 3\,B \rightleftharpoons C + 4\,D$$

oder, ausführlich geschrieben,

$$A + A + B + B + B \rightleftharpoons C + D + D + D + D.$$

● *Wieviel Zusammenstöße sind zwischen den Teilchen A und B möglich?*

Das Massenwirkungsgesetz wäre deshalb für diese Reaktion mathematisch wie folgt zu formulieren:

$$\frac{[C]\cdot[D]\cdot[D]\cdot[D]\cdot[D]}{[A]\cdot[A]\cdot[B]\cdot[B]\cdot[B]} = K$$

oder, zusammengefaßt,

$$\frac{[C]\cdot[D]^4}{[A]^2\cdot[B]^3} = K.$$

Koeffizienten in der Reaktionsgleichung werden also im mathematischen Ausdruck des Massenwirkungsgesetzes als Potenzen der Konzentration des betreffenden Stoffes vermerkt.

2. Dissoziationskonstante. Elektrolytlösungen sind homogene Systeme. Die Vorgänge in ihnen werden im allgemeinen bei konstanter Temperatur betrachtet. Ferner haben wir erkannt, daß die elektrolytische Dissoziation eine Gleichgewichtsreaktion ist. Wir können deshalb das Massenwirkungsgesetz auf Dissoziationsvorgänge anwenden. Zum Beispiel gilt für die Dissoziation von Chlorwasserstoff:

$$HCl \rightleftharpoons H^+ + Cl^- \qquad \frac{[H^+]\cdot[Cl^-]}{[HCl]} = K_{D_{HCl}}.$$

Angewendet auf die Dissoziation von Kalziumhydroxid ergibt sich:

$$Ca(OH)_2 \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2\,OH^- \qquad \frac{[Ca^{2+}]\cdot[OH^-]^2}{[Ca(OH)_2]} = K_{D_{Ca(OH)_2}}$$

K_D sind hierbei die **Dissoziationskonstanten** für den jeweiligen Stoff bei einer bestimmten Temperatur.
Salzsäure ist ein starker Elektrolyt, der weitgehend in Ionen aufgespalten ist. In der mathematischen Formulierung des Massenwirkungsgesetzes würden deshalb der Zähler des Bruches einen sehr hohen, der Nenner einen sehr kleinen Wert einnehmen. Die Dissoziationskonstante müßte demzufolge verhältnismäßig groß werden. Sie wird für starke Elektrolyte im allgemeinen nicht angegeben.
Für alle schwachen Elektrolyte wurden Dissoziationskonstanten ermittelt. Sie

können aus Tabellen entnommen werden. Einige Beispiele für Dissoziationskonstanten sind in Tabelle 30 enthalten.

Tabelle 30 Dissoziationskonstanten einiger Verbindungen bei 25 °C

Stoff	Dissoziationsgleichgewicht	Dissoziationskonstante K_D in mol · l^{-1}
Kohlensäure[1]		
1. Stufe	$H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$	$4{,}3 \cdot 10^{-7}$
2. Stufe	$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}$	$5{,}6 \cdot 10^{-10}$
Gesamtvorgang[2]	$H_2CO_3 \rightleftharpoons 2H^+ + CO_3^{2-}$	$2{,}4 \cdot 10^{-16}$
Phosphorsäure		
1. Stufe	$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-$	$7{,}5 \cdot 10^{-3}$
2. Stufe	$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-}$	$6{,}2 \cdot 10^{-8}$
3. Stufe	$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-}$	$2{,}2 \cdot 10^{-13}$
Gesamtvorgang	$H_3PO_4 \rightleftharpoons 3H^+ + PO_4^{3-}$	$1 \cdot 10^{-22}$
Äthansäure (Essigsäure)	$CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^-$	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$
Ammoniumhydroxid	$NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$
Kalziumhydroxid	$Ca(OH)_2 \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2\ OH^-$	$3{,}7 \cdot 10^{-3}$

Das Massenwirkungsgesetz kann auf die Dissoziation von Elektrolyten in wäßriger Lösung angewandt werden. Die Gleichgewichtskonstante wird dabei als Dissoziationskonstante bezeichnet.

Die Dissoziationskonstante gibt das Verhältnis der freien Ionen, die für die Stärke eines Elektrolyten maßgeblich sind, zu den undissoziierten Teilchen wieder. Die Kenntnis der Dissoziationskonstanten gestattet uns, die Elektrolyte, besonders die Säuren und Basen, nach ihrer Stärke noch exakter als bisher einzuteilen:

schwache Elektrolyte $K_D < 10^{-4}$ mol · l^{-1},
mittelstarke Elektrolyte $K_D > 10^{-4}$ mol · l^{-1},
starke Elektrolyte $K_D \to \infty$ mol · l^{-1}.

Mit Hilfe der Aussagen des Massenwirkungsgesetzes ist eine exakte Definition der starken, mittelstarken und schwachen Elektrolyte möglich.

[1] Scheinbare Konstante

[2] Die Konstante für den Gesamtvorgang ergibt sich als Produkt der Konstanten für die Einzelvorgänge

$$K = K_1 \cdot K_2.$$

Wir wandten das Massenwirkungsgesetz auf die elektrolytische Dissoziation und damit auf Ionenreaktionen an. Es ist in diesem Zusammenhang aber notwendig, noch einige Betrachtungen über den Gültigkeitsbereich des Gesetzes anzustellen. Bei seiner Ableitung gingen wir von einer Betrachtung der Teilchenzusammenstöße auf Grund der Bewegung aus. Wir hatten dabei vorausgesetzt, daß sich die Teilchen unabhängig voneinander bewegen. Die Ionen wirken jedoch als elektrisch geladene Teilchen aufeinander ein. Durch die Anziehungskräfte zwischen den Ionen verringert sich zum Beispiel die freie Beweglichkeit. Die Anzahl der Zusammenstöße wird geringer, als sie beim Fehlen solcher Kräfte zu erwarten wäre. Diese Kräfte werden um so geringer sein, je weiter die Ionen in der Lösung voneinander entfernt sind. Das Massenwirkungsgesetz in der abgeleiteten Form gilt also bei Lösungen geringer Konzentration an freien Ionen. Es trifft zu auf schwache Elektrolyte, die nur zu einem geringen Teil dissoziiert sind, und auf starke Elektrolyte, wenn sie in sehr geringer Konzentration vorliegen.
In allen anderen Fällen müßte man Korrekturfaktoren benutzen, um das Massenwirkungsgesetz weiter anwenden zu können. Bei unseren folgenden Überlegungen wollen wir aber davon absehen.

Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf Ionenreaktionen

1. Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf Dissoziationsgleichgewichte. Wir betrachten zunächst die Dissoziation eines Salzes, des Eisen(III)-thiozyanats $Fe(SCN)_3$, näher.

69

5 ml Eisen(III)-chloridlösung werden mit einigen Tropfen Ammoniumthiozyanatlösung NH_4SCN versetzt. Es entsteht eine rote Färbung durch undissoziierte Moleküle von Eisen(III)-thiozyanat. 1 ml der Lösung wird mit Wasser so stark verdünnt, bis die rote Färbung gerade verschwindet und eine schwache Gelbfärbung auftritt!

Das rote Eisen(III)-thiozyanat dissoziiert in gelbe Eisen(III)-ionen und farblose Thiozyanationen:

$$\underset{\text{rot}}{Fe(SCN)_3} \rightleftharpoons \underset{\text{gelb}}{Fe^{3+}} + \underset{\text{farblos}}{3SCN^-}. \qquad (1)$$

Wenn sehr wenig Wasser in der Lösung vorhanden ist, kann das Salz nur schwach dissoziieren. Die Lösung ist bei Versuch 69 deshalb zunächst rot gefärbt. Beim Verdünnen erfolgt weitere Dissoziation. Die Farbe der Lösung geht in Gelb über. Wir untersuchen nun die Vorgänge bei Zusatz einer Ionenart zu der verdünnten Lösung von Versuch 69.

70

Die verdünnte schwachgelbe Lösung von Eisen(III)-thiozyanat wird auf drei Reagenzgläser verteilt. Der Lösung setzt man je eine Spatelspitze Eisen(III)-chlorid, Natriumsulfat beziehungsweise Ammoniumthiozyanat zu.
Beobachten Sie die Farbänderungen!

Beim Zusatz von Eisen(III)-ionen oder Thiozyanationen tritt wieder die bei Versuch 69 beobachtete rote Färbung auf. Die Dissoziation von Eisen(III)-thiozyanat wird also zurückgedrängt. Diese Erscheinung beruht auf der Existenz des Massenwirkungsgesetzes. Die Gleichung für die Dissoziation von Eisen(III)-thiozyanat lautet:

$$\frac{[Fe^{3+}] \cdot [SCN^-]^3}{[Fe(SCN)_3]} = K_{D_{Fe(SCN)_3}} \tag{2}$$

Bei Zugabe von Eisen(III)-chlorid vergrößert sich die Konzentration der Eisen(III)-ionen, bei Zugabe von Ammoniumthiozyanat die der Thiozyanationen in der Lösung. Der Zähler des Bruches in Gleichung (2) wird größer. Da die Dissoziationskonstante einen konstanten Wert hat, tritt ein Teil der Eisen(III)-ionen mit Thiozyanationen zu undissoziiertem Eisen(III)-thiozyanat zusammen. Die Konzentration der Thiozyanationen beziehungsweise der Eisen(III)-ionen nimmt ab, die des undissoziierten Eisen(III)-thiozyanats zu. Diese Erscheinungen treten auf Grund des Massenwirkungsgesetzes bei allen Dissoziationsgleichgewichten auf. Sie sind allerdings nicht immer so leicht experimentell nachzuweisen wie beim Eisen(III)-thiozyanat, weil sie nur selten mit Farbänderungen in der Lösung verbunden sind.

● *Beachten Sie auch die Ergebnisse von Versuch S 25!*

▶ **Die Dissoziation der Elektrolyte wird durch gleichionigen Zusatz zurückgedrängt.**

Von besonderem praktischem Interesse ist diese Erscheinung bei schwachen Säuren und Basen. Wir betrachten als Beispiel die Dissoziation von Ammoniumhydroxid:

$$NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \tag{3}$$

$$\frac{[NH_4^+] \cdot [OH^-]}{[NH_4OH]} = K_{D_{NH_4OH}} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}\,\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}. \tag{4}$$

● *Was ist zu erwarten, wenn man die Ammoniumionenkonzentration durch Zugabe von Ammoniumchlorid vergrößert?*

Wir überprüfen das Ergebnis der Überlegungen experimentell.

71

Eine verdünnte Ammoniumhydroxidlösung wird mit einigen Tropfen Universalindikator oder Methylrot versetzt und geteilt. In einem Teil wird etwas festes Ammoniumchlorid gelöst.
Die Färbungen beider Lösungen sind zu vergleichen!

Bei Versuch 71 nimmt infolge gleichionigen Zusatzes die Hydroxidionenkonzentration ab, und die basische Reaktion der Lösung wird geringer.
Mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes ist es möglich, die Änderung der Hydroxidionenkonzentration zahlenmäßig anzugeben. Wir berechnen zunächst die Konzentration der Hydroxidionen in einer 0,1 m Ammoniumhydroxidlösung. Da sie der Konzentration der Ammoniumionen gleich ist, gilt:

$$[NH_4^+] = [OH^-] = x.$$

Wenn die Ausgangskonzentration an Ammoniumhydroxid 0,1 mol · l^{-1} ist, so ergibt sich für die Konzentration des undissoziierten Anteils im Gleichgewicht:

$$[NH_4OH] = 0{,}1 \text{ mol} \cdot l^{-1} - x.$$

Wir setzen in Gleichung (4) ein:

$$\frac{x^2}{0{,}1 - x} = 1{,}8 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot l^{-1}.$$

Nach x aufgelöst folgt:

$$x^2 + 1{,}8 \cdot 10^{-5}\, x = 1{,}8 \cdot 10^{-5} \cdot 0{,}1 \text{ mol} \cdot l^{-1}.$$

Die Ausrechnung ergibt:

$$x = [OH^-] \approx 1{,}3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot l^{-1}. \qquad (5)$$

● *Prüfen Sie die Rechnung nach!*

Wir errechnen nun die Konzentration der Hydroxidionen für den Fall, daß die Konzentration des zugesetzten Ammoniumchlorids in der Lösung 1 mol · l^{-1} beträgt. Zur Erleichterung der Rechnung sollen folgende Vereinfachungen vorgenommen werden: Ammoniumhydroxid ist sehr schwach dissoziiert. Die Konzentration der Ammoniumionen aus dem Hydroxid ist im Vergleich zur Konzentration der zugesetzten Ammoniumionen verschwindend klein. Wir vernachlässigen sie daher und geben an

$$[NH_4^+] = 1 \text{ mol} \cdot l^{-1}.$$

Aus dem gleichen Grunde können wir setzen

$$[NH_4OH] = 0{,}1 \text{ mol} \cdot l^{-1},$$

also gleich der Ausgangskonzentration.
In Gleichung (4) eingesetzt ergibt sich dann

$$\frac{1 \cdot x}{0{,}1} = 1{,}8 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot l^{-1}$$

$$x = [OH^-] = 1{,}8 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot l^{-1}.$$

Die Konzentration der Hydroxidionen verringert sich also auf rund ein Tausendstel. Eine entsprechende Reaktion ist auch bei schwachen Säuren möglich. Die Herabsetzung des sauren beziehungsweise basischen Charakters bei Basen beziehungsweise Säuren durch gleichionigen Zusatz bezeichnet man auch als **Abstumpfung**. Solche Vorgänge sind von großer praktischer Bedeutung. Sie spielen zum Beispiel im Ackerboden eine wesentliche Rolle.

▶ **Durch Zusatz entsprechender Kationen zu schwachen Basen oder Säurerestionen zu schwachen Säuren kann man den basischen beziehungsweise sauren Charakter wesentlich verringern (Abstumpfung).**

2. Anwendung auf die Dissoziation des Wassers, pH-Wert. Die außerordentlich geringe Dissoziation des Wassers

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

kommt in dem kleinen Wert der Dissoziationskonstante zum Ausdruck. Dieser beträgt bei 25 °C

$$\frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]} = K_{D_{H_2O}} = 1{,}8 \cdot 10^{-16}\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}. \qquad (1)$$

Bei der Ableitung des Massenwirkungsgesetzes wurde bereits angedeutet, daß die Gleichgewichtskonstante nur für eine bestimmte Temperatur gilt und sich mit der Temperatur ändert. Das tritt bei der Dissoziationskonstanten des Wassers besonders deutlich hervor (Tab. 31).

Beim Erwärmen des Wassers von 0 °C auf 100 °C steigt die Dissoziation um mehr als 2 Zehnerpotenzen, etwa auf das 600fache. Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten ist allerdings nicht immer so ausgeprägt. Aus der Dissoziationskonstanten geht hervor, daß im Wasser die Ionenkonzentration gegenüber der Konzentration der undissoziierten Moleküle außerordentlich klein ist. Deshalb bleibt die Konzentration des Wassers bei allen Reaktionen in wäßrigen Lösungen praktisch konstant. Wir können sie in die Gleichgewichtskonstante einbeziehen. Die Umformung der Gleichung (1) ergibt dann:

Tabelle 31
Temperaturabhängigkeit der Dissoziationskonstanten des Wassers

Temperatur in °C	Dissoziationskonstante $K_{D_{H_2O}}$ in mol · l^{-1}	Ionenprodukt des Wassers k_w in mol^2 · l^{-2}
0	$2{,}3 \cdot 10^{-17}$	$0{,}13 \cdot 10^{-14}$
20	$1{,}5 \cdot 10^{-16}$	$0{,}86 \cdot 10^{-14}$
25	$1{,}8 \cdot 10^{-16}$	$1{,}0 \cdot 10^{-14}$
40	$6{,}8 \cdot 10^{-16}$	$3{,}8 \cdot 10^{-14}$
60	$2{,}3 \cdot 10^{-15}$	$12{,}6 \cdot 10^{-14}$
80	$6{,}1 \cdot 10^{-15}$	$34 \cdot 10^{-14}$
100	$1{,}3 \cdot 10^{-14}$	$74 \cdot 10^{-14}$

$$[H^+] \cdot [OH^-] = K_{D_{H_2O}} \cdot [H_2O] = 1{,}8 \cdot 10^{-16}\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot [H_2O]. \qquad (2)$$

Wir ermitteln die molare Konzentration des Wassers, indem wir die in einem Liter enthaltene Anzahl Mole Wasser berechnen. Ein Mol Wasser sind 18 g. Ein Liter (1000 g) enthält

$$1000 : 18 = 55{,}6 \text{ Mole Wasser.}$$

Es ist also

$$[H_2O] = 55{,}6\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}.$$

Eingesetzt in Gleichung (2) ergibt sich bei einer Temperatur von 25 °C

$$[H^+] \cdot [OH^-] = 55{,}6 \cdot 1{,}8 \cdot 10^{-16}\ \text{mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$$

$$[H^+] \cdot [OH^-] = 1 \cdot 10^{-14}\ \text{mol}^2 \cdot \text{l}^{-2} = k_W. \qquad (3)$$

Das Produkt aus der Dissoziationskonstanten des Wassers und dessen Konzentration ergibt wieder eine Konstante (k_W), die man als **Ionenprodukt des Wassers** bezeichnet.

Das Ionenprodukt des Wassers drückt aus, daß das Produkt aus der Konzentration der Wasserstoffionen und der Hydroxidionen bei allen Reaktionen in wäßrigen Lösungen konstant ist.

Der Wert der Konstanten k_W ist wie der der Dissoziationskonstanten temperaturabhängig. Da Reaktionen in wäßrigen Lösungen meist bei Raumtemperatur ablaufen, wollen wir bei den folgenden Betrachtungen jeweils den Wert für das Ionenprodukt des Wassers aus Gleichung (3) benutzen.
Die Konzentration der bei der Dissoziation des Wassers entstehenden Wasserstoff- und Hydroxidionen ist im neutralen Wasser stets gleich:

$$[H^+] = [OH^-].$$

Sie beträgt für jede Ionenart $10^{-7}\,\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$, denn die Gesamtionenkonzentration ist $10^{-14}\,\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$.
Bei Zusatz von Säure vergrößert sich die Wasserstoffionenkonzentration im Wasser. Als Folge davon treten Hydroxidionen mit Wasserstoffionen zu Wassermolekülen zusammen, bis das Gleichgewicht entsprechend dem Ionenprodukt wieder hergestellt ist.

● *Erläutern Sie den Säurezusatz zu Wasser als Beispiel für die Wirkung gleichioniger Zusätze!*

Wir betrachten dazu ein Beispiel:
In 0,1 n Salzsäure ist die Konzentration der Wasserstoffionen $0{,}1\,\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$,

$$[H^+] = 0{,}1\,\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} = 10^{-1}\,\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}.$$

Durch das Ionenprodukt ist damit auch die Konzentration der Hydroxidionen festgelegt:

$$[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}\,\text{mol}^2 \cdot \text{l}^{-2},$$

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H^+]}\,\text{mol} \cdot \text{l}^{-1},$$

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-1}}\,\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} = 10^{-13}\,\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}.$$

In einer 0,1 n Salzsäure ist also gegenüber reinem Wasser die Konzentration der Wasserstoffionen von 10^{-7} auf $10^{-1}\,\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ gestiegen, die der Hydroxidionen von 10^{-7} auf $10^{-13}\,\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ gesunken. Ähnliche Überlegungen können wir auch für Laugen anstellen.

● *Geben Sie die Wasserstoffionenkonzentration in der Ammoniumhydroxidlösung, die wir in Versuch 71 untersuchten, vor und nach der Abstumpfung an!*

Der saure oder basische Charakter einer Lösung drückt sich also durch unterschiedliche Konzentration der Wasserstoff- und Hydroxidionen aus (Tab. 32).

Tabelle 32 Wasserstoff- und Hydroxidionenkonzentration in verschiedenen Lösungen

Reaktion	Lösung	$[H^+]$ in mol · l^{-1}	$[OH^-]$ in mol · l^{-1}	$[H^+] \cdot [OH^-] = k_w$ in mol^2 · l^{-2}
sauer	1 n Salzsäure	1	10^{-14}	10^{-14}
	0,1 n Salzsäure (s.S.)	10^{-1}	10^{-13}	10^{-14}
	0,01 n Salzsäure	10^{-2}	10^{-12}	10^{-14}
neutral	Wasser	10^{-7}	10^{-7}	10^{-14}
basisch	0,01 n Natronlauge	10^{-12}	10^{-2}	10^{-14}
	0,1 n Natronlauge	10^{-13}	10^{-1}	10^{-14}
	1 n Natronlauge	10^{-14}	1	10^{-14}

Es ist zu beachten, daß eine Säure noch Hydroxidionen und eine Base noch Wasserstoffionen enthält. Es genügt demnach, den Gehalt einer Ionenart zur Kennzeichnung der sauren und basischen Reaktionen einer Lösung heranzuziehen. Es ist üblich, auf die Wasserstoffionenkonzentration zu beziehen.
In neutralem Wasser ist die Wasserstoffionenkonzentration 10^{-7} mol · l^{-1}. In einer sauren Lösung ist sie größer, in einer basischen kleiner als 10^{-7} mol · l^{-1}. Zur Vereinfachung hat man sich geeinigt, nur den Exponenten der Wasserstoffionenkonzentration mit positivem Vorzeichen anzugeben. Diese Größe heißt **pH-Wert**[1]. Er wird mathematisch exakt folgendermaßen ausgedrückt:

Der pH-Wert ist der negative dekadische Logarithmus der Maßzahl der Wasserstoffionenkonzentration, wenn diese in mol · l^{-1} angegeben wird:

$$\mathbf{pH = - \lg [H^+]}.$$

● *Erläutern Sie die Begriffe Logarithmus und negativer Logarithmus!*

Der pH-Wert für neutrales Wasser ist demnach 7. In saurer Lösung ist er kleiner als 7, in basischer größer (Abb. 82). Wir müssen beachten, daß die Wasserstoffionenkonzentration um so größer ist, je kleiner der pH-Wert wird.

● *Begründen Sie diese Abhängigkeit!*
Berechnen Sie den pH-Wert der auf Seite 137 gegebenen Beispiele für Ammoniumhydroxidlösungen!

Den pH-Wert einer Lösung kann man durch Farbänderung von **Indikatoren** feststellen. Mit Unitestpapier ist eine grobe Einteilung in ganze pH-Wertstufen möglich.

[1] pondus (lateinisch) = Gewicht

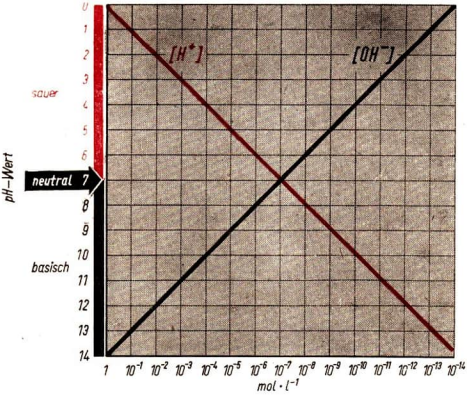


Abb. 82 Abhängigkeit des pH-Wertes von der Wasserstoff- und Hydroxidionenkonzentration

Hat man den pH-Wert auf diese Weise annähernd ermittelt, so ist anschließend mit speziellem Indikatorpapier (z. B. Stuphanpapier) eine noch schärfere Abgrenzung möglich. Auf diesen Papierstreifen sind neben dem Streifen mit dem Indikator mehrere Streifen mit Vergleichsfarben aufgetragen.

72

Wir ermitteln den pH-Wert von 0,1 und 0,001 n Salzsäure und Äthansäure (Essigsäure) sowie von entsprechend konzentrierten Natriumhydroxid- und Ammoniumhydroxidlösungen.

● *Erklären Sie die Unterschiede der gefundenen Werte!*

73

Es wird ein Bodenauszug hergestellt, indem 10 g lufttrockene Bodenprobe in 25 ml 1 n Kaliumchloridlösung aufgeschlämmt werden. Nach dem Absetzen der unlöslichen Bestandteile wird der pH-Wert bestimmt (Abb. 83).

● *Berechnen Sie den pH-Wert folgender Lösungen (es wird angenommen, daß die Elektrolyte vollständig dissoziiert sind):*
a) 0,001 n Salzsäure, *c) 0,05 n Salzsäure,*
b) 0,1 n Schwefelsäure, *d) 0,2 n Natronlauge!*
2 g Natriumhydroxid wurden zu 250 ml verdünnter Natronlauge gelöst. Wie groß sind Molarität und pH-Wert dieser Lösung, wenn vollständige Dissoziation der starken Base angenommen wird?

Zur Ermittlung von pH-Werten kann man **Universalindikatoren** benutzen. Sie bestehen aus einem Gemisch mehrerer Einzelindikatoren mit unterschiedlichem

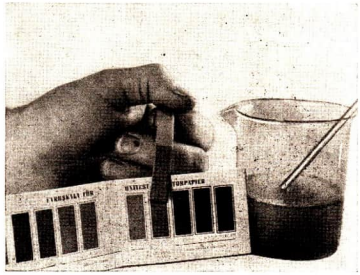


Abb. 83 Bestimmung des pH-Wertes eines Bodenauszuges

Umschlagsbereich (s. Seite 146) und Farbänderung. Verwendet man zur Herstellung eines Universalindikators Einzelindikatoren, deren Umschlagsbereiche ineinander übergehen und sich insgesamt über den ganzen pH-Bereich erstrecken, so entsteht bei jedem pH-Wert eine für ihn charakteristische Mischfarbe. Unitestpapier und Stuphanpapier sind mit solchen Universalindikatoren getränkt.

3. Dissoziationsgrad. Wir wissen bereits, daß die Dissoziationskonstante ein Maß für die Dissoziation eines Elektrolyten ist. Die Dissoziation kann aber auch durch den **Dissoziationsgrad** α angegeben werden. Wir verstehen darunter das Verhältnis der Anzahl der dissoziierten zur Anzahl der ursprünglich vorhandenen Moleküle.

$$\text{Dissoziationsgrad } \alpha = \frac{\text{Anzahl der dissoziierten Moleküle}}{\text{Gesamtzahl der ursprünglich vorhandenen Moleküle}}$$

Bei vollständiger Dissoziation ist der Dissoziationsgrad 1, bei unvollständiger liegt er zwischen 0 und 1. Mit Hilfe des Dissoziationsgrades läßt sich auch die Dissoziation starker Elektrolyte beschreiben, für die Dissoziationskonstanten nicht feststellbar sind.

Die Dissoziation eines Elektrolyten kann durch den Dissoziationsgrad ausgedrückt werden.

4. Löslichkeitsprodukt. Wir wenden das Massenwirkungsgesetz jetzt auf Ionenreaktionen in gesättigten Lösungen an und betrachten als Beispiel eine gesättigte Lösung von Silberchlorid mit Bodenkörper (Abb. 84).

Entscheiden Sie, ob diese Lösung ein homogenes oder ein heterogenes System ist!

Von dem schwer löslichen Silberchlorid löst sich in einem Liter Wasser die sehr geringe Menge von etwa einem hunderttausendstel Mol. Salze sind in Lösungen nahezu vollständig dissoziiert. In der Silberchloridlösung liegt daher neben Silber- und Chloridionen nur verhältnismäßig wenig undissoziiertes Silberchlorid vor. In dem betrachteten heterogenen System bestehen folgende Gleichgewichte:

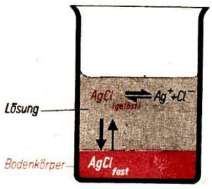


Abb. 84 Gleichgewichte in gesättigter Silberchloridlösung mit Bodenkörper

$$AgCl_{fest} \rightleftharpoons AgCl_{gelöst} \qquad AgCl_{gelöst} \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-.$$

Für die Dissoziationskonstante des Silberchlorids gilt:

$$\frac{[Ag^+] \cdot [Cl^-]}{[AgCl]} = K_{D_{AgCl}}.$$

Die Konzentration der undissoziierten Silberchloridmoleküle in der gesättigten Lösung hat bei gegebener Temperatur einen konstanten Wert. Man kann deshalb die Konzentration des gelösten Silberchlorids in die Gleichgewichtskonstante einbeziehen:

$$[Ag^+] \cdot [Cl^-] = K_{D_{AgCl}} \cdot [AgCl].$$

K_D ist eine außerordentlich große Zahl, da Salze fast vollständig in Ionen aufgespalten sind. Die Konzentration des undissoziierten Salzes ist demgegenüber sehr gering. Die Multiplikation beider ergibt das **Löslichkeitsprodukt (*L*)**, dessen Wert eine mittlere Größenordnung hat und deshalb angegeben werden kann.

$$[Ag^+] \cdot [Cl^-] = L_{AgCl} = 1{,}6 \cdot 10^{-10}\,\text{mol}^2 \cdot \text{l}^{-2} \quad (t = 25\,^\circ\text{C}).$$

Diese Überlegungen sind auch auf andere gesättigte Salzlösungen übertragbar, allerdings nur unter der gleichen Bedingung, die wir für das Massenwirkungsgesetz ableiteten. Die Konzentration der Ionen muß so klein bleiben, daß keine merkliche gegenseitige Beeinflussung auftritt. Das ist vor allem bei schwerlöslichen Salzen der Fall.

Das Löslichkeitsprodukt eines Stoffes ist das Produkt aus den Maßzahlen seiner molaren Ionenkonzentrationen in gesättigter Lösung bei konstanter Temperatur.

$$[Kat^+] \cdot [An^-] = L_{KatAn} = \text{konst.}^1$$

Die Werte der Konstanten kann man aus Tabellen entnehmen. Die Kenntnis des Löslichkeitsproduktes ist von großer praktischer Bedeutung.

74

Durch tropfenweise Zugabe von Perchlorsäure zu einer Kaliumchloridlösung wird eine gesättigte Kaliumperchloratlösung hergestellt. Nachdem der Niederschlag abfiltriert ist, setzen wir einem Teil des Filtrats Kaliumchloridlösung, dem anderen Perchlorsäure zu.

Für Kaliumperchlorat gilt:

$$[K^+] \cdot [ClO_4^-] = L_{KClO_4} = 1{,}07 \cdot 10^{-2}\,\text{mol}^2 \cdot \text{l}^{-2} \quad (t = 25\,^\circ\text{C}).$$

Setzt man der gesättigten Kaliumperchloratlösung weitere Kaliumionen zu, so wird das Löslichkeitsprodukt überschritten. Kaliumionen müssen mit Perchlorationen ClO_4^- zusammentreten. Das undissoziierte Kaliumperchlorat kann nun nicht in der Lösung verbleiben, es fällt als Niederschlag aus.

- *Begründen Sie diese Erscheinung!*
  Erläutern Sie die Vorgänge bei Zusatz von Perchlorsäure zur gesättigten Kaliumperchloratlösung!

Gleichioniger Zusatz führt also zu einer weiteren Fällung des schwerlöslichen Salzes. Wenn ein bestimmtes Ion möglichst vollständig aus einer Lösung zu fällen ist, so muß man Fällungsmittel im Überschuß zusetzen. Silberionen zum Beispiel lassen sich aus einer Silbernitratlösung weitgehend entfernen, wenn mit einem Überschuß an Chloridionen gearbeitet wird. Je größer deren Konzentration ist, desto kleiner muß entsprechend der Gleichung

$$[Ag^+] \cdot [Cl^-] = 1{,}6 \cdot 10^{-10}\,\text{mol}^2 \cdot \text{l}^{-2} \quad (t = 25\,^\circ\text{C})$$

die Silberionenkonzentration werden.

[1] Kat^+ = Kation, An^- = Anion

Mit Hilfe des Löslichkeitsproduktes ist es ferner möglich, die zur Fällung einer bestimmten Substanz notwendige Konzentration an Fällungsmittel zu errechnen. Silber- und Blei(II)-ionen zum Beispiel weist man durch Fällung der Chloride mit Salzsäure nach. Die Löslichkeitsprodukte bei 25 °C sind:

$$L_{AgCl} : [Ag^+] \cdot [Cl^-] = 1{,}6 \cdot 10^{-10}\ mol^2 \cdot l^{-2},$$
$$L_{PbCl_2} : [Pb^{2+}] \cdot [Cl^-]^2 = 1{,}7 \cdot 10^{-5}\ mol^2 \cdot l^{-2}.$$

Wir entnehmen daraus, daß Silberchlorid wegen des kleineren Löslichkeitsproduktes bei Salzsäurezugabe wesentlich leichter ausfällt als Blei(II)-chlorid.
Wir errechnen jetzt, wie groß die Chloridionenkonzentration sein muß, um eine Fällung zu erreichen. Wir nehmen an, daß von 0,1 m Silbernitrat- und Bleinitratlösung ausgegangen wird. In diesem Falle ist

$$[Ag^+] = 10^{-1}\ mol \cdot l^{-1}, \qquad [Pb^{2+}] = 10^{-1}\ mol \cdot l^{-1}.$$

Aus den Löslichkeitsprodukten kann die notwendige Chloridionenkonzentration ermittelt werden:

$$[Cl^-] = \frac{1{,}6 \cdot 10^{-10}}{[Ag^+]}\ mol \cdot l^{-1} \qquad [Cl^-]^2 = \frac{1{,}7 \cdot 10^{-5}}{[Pb^{2+}]}\ mol \cdot l^{-1},$$

$$[Cl^-] = \frac{1{,}6 \cdot 10^{-10}}{10^{-1}}\ mol \cdot l^{-1} \qquad [Cl^-] = \sqrt{\frac{1{,}7 \cdot 10^{-5}}{10^{-1}}} = \sqrt{1{,}7 \cdot 10^{-4}}\ mol \cdot l^{-1},$$

$$[Cl^-] = 1{,}6 \cdot 10^{-9}\ mol \cdot l^{-1} \qquad [Cl^-] = 1{,}3 \cdot 10^{-2}\ mol \cdot l^{-1}.$$

Silberchlorid fällt also schon aus, wenn die Salzsäurezugabe in der Größenordnung von einem milliardstel Mol je Liter ist. Zur Fällung von Blei(II)-chlorid ist demgegenüber eine Konzentration von einem hundertstel Mol im Liter notwendig. Wir überprüfen das experimentell.

75

In je drei Reagenzgläser werden 10 ml 0,1 m Silbernitrat- und 0,1 m Bleinitratlösung gefüllt. Dann gibt man jeweils 1 ml 0,01 n Salzsäure, 0,1 n Salzsäure und 1 n Salzsäure in die Blei- beziehungsweise Silbernitratlösungen und schüttelt kräftig.

Wie groß ist die Konzentration der Chloridionen nach der Salzsäurezugabe (angenommen wird vollständige Dissoziation der Säure und ein Endvolumen von 10 ml)? Vergleichen Sie das Versuchsergebnis mit dem theoretischen Wert!

Die Kenntnis des Löslichkeitsproduktes ist für die richtige Durchführung von Fällungsreaktionen wichtig. Das Löslichkeitsprodukt gestattet, auf die jeweils notwendige Menge an Fällungsmittel zu schließen.

Neutralisation und Hydrolyse

1. Neutralisation. Wir untersuchen im folgenden die Neutralisationsreaktion an Hand eines Beispieles genauer als bisher und wenden dabei unsere Kenntnisse über das chemische Gleichgewicht an.

76

Wir geben 0,1 n Natronlauge in eine Bürette und die gleiche Menge 0,1 n Salzsäure in ein Becherglas. Der Salzsäure werden einige Tropfen neutraler Lackmuslösung zugesetzt. Unter ständigem Rühren mit einem Glasstab lassen wir die Natronlauge in die Salzsäure tropfen, bis die Lösung neutral ist.

● *Weshalb neutralisieren sich gleiche Mengen Natronlauge und Salzsäure?*

Wenn Natronlauge in Salzsäure tropft, so finden sich in der Lösung Natrium-, Hydroxid-, Wasserstoff- und Chloridionen. Zwischen diesen Ionen bestehen folgende Gleichgewichte:

$$NaOH \rightleftharpoons Na^+ + OH^- \quad (1)$$

$$HCl \rightleftharpoons H^+ + Cl^- \quad (2)$$

$$NaCl \rightleftharpoons Na^+ + Cl^- \quad (3)$$

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \quad (4)$$

Natriumhydroxid (1), Salzsäure (2) und Natriumchlorid (3) sind starke Elektrolyte. Das Gleichgewicht liegt hier auf der Seite der Ionen. Demgegenüber gilt für das Dissoziationsgleichgewicht des Wassers (4) bei 25 °C:

$$\frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]} = K_D = 1{,}8 \cdot 10^{-16}\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

beziehungsweise

$$[H^+] \cdot [OH^-] = k_W = 1 \cdot 10^{-14}\ \text{mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}.$$

Wasserstoff- und Hydroxidionen müssen daher in der Lösung nahezu vollständig zu undissoziiertem Wasser zusammentreten.

Das Wesen eines jeden **Neutralisationsvorganges** besteht in der Vereinigung von Wasserstoff- und Hydroxidionen zu Wassermolekülen. Bei diesem Vorgang wird Wärme frei. Da man bei der Neutralisation von starken Basen und starken Säuren immer annähernd die gleiche Reaktionswärme ermitteln kann (Tab. 33), wird dadurch das Wesen des Neutralisationsvorganges bestätigt.

Tabelle 33 Reaktionswärme beim Umsatz von je einem Äquivalent Säure und Base

Säure	Base	Reaktionswärme in kcal · mol^{-1}
Salzsäure	Natriumhydroxid	− 13,8
Salzsäure	Kaliumhydroxid	− 13,8
Salzsäure	Kalziumhydroxid	− 13,9
Salpetersäure	Natriumhydroxid	− 13,7
Salpetersäure	Kaliumhydroxid	− 13,8
Salpetersäure	Kalziumhydroxid	− 13,9

Wir betrachten nun die Neutralisation von 0,1 n Salzsäure mit 0,1 n Natronlauge im Zusammenhang mit der Änderung des pH-Wertes. In 0,1 n Salzsäure ist die Konzentration der Wasserstoffionen 0,1 oder 10^{-1} mol · l^{-1}. Eine solche Lösung hat demnach den pH-Wert 1. Bei Zugabe von Natronlauge nimmt die Wasserstoffionenkonzentration allmählich

ab. Daher ändert sich auch der pH-Wert der Lösung. Man kann die Änderung des pH-Wertes in Abhängigkeit von der Natronlaugezugabe mit Hilfe des Ionenprodukts von Wasser berechnen und die gefundenen Werte graphisch darstellen. Wir erhalten dann eine **Neutralisationskurve** (Abb. 85). Aus dem Verlauf der Neutralisationskurve für unser betrachtetes Beispiel ist zu entnehmen, daß sich der pH-Wert zunächst langsam, in der Nähe des **Äquivalenzpunktes**[1] aber sprunghaft von pH 4 auf pH 10 ändert. In diesem Bereich genügt eine äußerst geringe Laugenzugabe, um den pH-Wert über viele Werte zu verschieben. Bei weiterer Zugabe von Natronlauge steigt dann der pH-Wert allmählich weiter an. Die Neutralisationskurven haben bei starken Säuren und Basen, wenn mit 0,1 n Lösungen gearbeitet wird, den gleichen Verlauf wie in Abbildung 85. Bei anderen Normalitäten sind sie ähnlich. Die Neutralisationskurven für die Reaktion schwacher Säuren mit starken Basen oder starker Säuren mit schwachen Basen haben einen anderen Verlauf (Abb. 86).

● *Vergleichen Sie die in Abbildung 86 dargestellten Neutralisationskurven mit Abbildung 85!*

Bei Neutralisationen ist die Kenntnis der Neutralisationskurven für die Auswahl geeigneter Indikatoren wichtig. Die Indikatoren zeigen bei einer Neutralisation den Äquivalenzpunkt an. Die Farbänderung der verschiedenen Indikatoren erfolgt innerhalb von **Umschlagsbereichen**, die durch bestimmte pH-Werte begrenzt sind (Tab. 34).

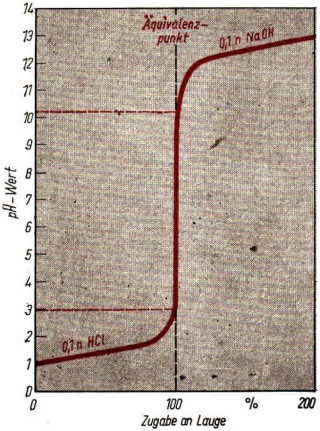


Abb. 85 Neutralisationskurve für die Reaktion von starker Base und starker Säure

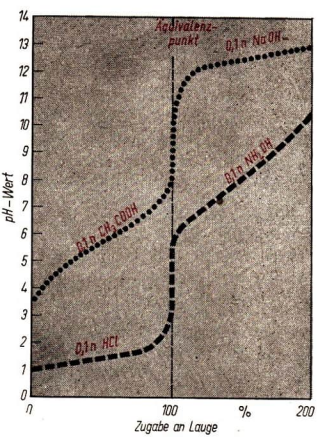


Abb. 86 Neutralisationskurven für die Reaktion von starker Base mit schwacher Säure und schwacher Base mit starker Säure

[1] Mathematisch gesehen handelt es sich hier nicht um einen Punkt, sondern um einen Bereich.

Den Endpunkt einer Neutralisation kann man nur mit Indikatoren erkennen, deren Umschlagsbereiche im senkrechten Teil der Neutralisationskurve liegen, weil dann der Farbwechsel gut erkennbar und plötzlich auftritt. In Abbildung 87 sind die in den Abbildungen 85 und 86 enthaltenen Neutralisationskurven mit den Umschlagsbereichen einiger Indikatoren dargestellt.

Tabelle 34 Einige Indikatoren mit ihren Umschlagsbereichen

Indikator	Farbe im sauren Gebiet	Farbe im basischen Gebiet	Umschlagsbereich (pH)
Methylorange	rot	orange	3,1 bis 4,4
Methylrot	rot	gelb	4,4 bis 6,2
Lackmus	rot	blau	5,0 bis 8,0
Phenolphthalein	farblos	rot	8,0 bis 10,0

● *Stellen Sie an Hand von Abbildung 87 und Tabelle 34 fest, welche Indikatoren für die Neutralisation der betrachteten Stoffe geeignet sind!*

Das Wesen der Neutralisation besteht in der Bildung von Wasser aus Wasserstoff- und Hydroxidionen. Der Ablauf des Neutralisationsvorganges kann graphisch in der Neutralisationskurve dargestellt werden. Ihre Kenntnis ist unter anderem für den richtigen Einsatz von Indikatoren wichtig.

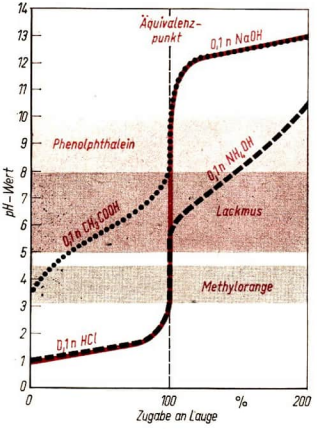


Abb. 87 Neutralisationskurven und Umschlagsbereiche einiger Indikatoren

2. Hydrolyse. Uns ist bekannt, daß bestimmte Salzlösungen sauer, neutral beziehungsweise basisch reagieren.

77

Natriumchlorid, Natriumkarbonat und Aluminiumchlorid werden in destilliertem Wasser gelöst.

● *Geben Sie für jede Salzlösung die zu erwartende Reaktion an!*

Wir prüfen den pH-Wert der entstandenen Salzlösungen.

● *Prüfen Sie den pH-Wert verschiedener Salzlösungen nach Versuch S 23!*

Natriumkarbonat und Aluminiumchlorid unterliegen der **Hydrolyse**, die zur basischen beziehungsweise sauren Reaktion der wäßrigen Lösungen führt.

● *Wiederholen Sie Ihre Kenntnisse über die Hydrolyse!*

Mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes können wir die Vorgänge bei der Hydrolyse erklären.

In jeder Salzlösung sind Kationen und Anionen des Salzes sowie in geringem Maße Wasserstoff- und Hydroxidionen aus der Dissoziation des Wassers enthalten. Zwischen diesen Ionen bestehen Gleichgewichte, die voneinander abhängig sind. In der Natriumkarbonatlösung interessieren uns besonders die Natrium-, Karbonat-, Wasserstoff- und Hydroxidionen, die folgende voneinander abhängige Gleichgewichte bilden:

$$Na_2CO_3 \rightleftharpoons 2\,Na^+ + CO_3^{2-} \quad (1)$$

$$NaOH \rightleftharpoons Na^+ + OH^- \quad (2)$$

$$H_2CO_3 \rightleftharpoons 2\,H^+ + CO_3^{2-} \quad (3)$$

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \quad (4)$$

Das Dissoziationsgleichgewicht des Salzes (1) liegt stets ganz auf der Seite der Ionen. Zwischen den Ionen des Wassers (4) besteht die Beziehung

$$\frac{[H^+]\cdot[OH^-]}{[H_2O]} = K_{D_{H_2O}} \quad (5)$$

Für die Hydrolyse ist die Lage des Gleichgewichts bei der Base (2) und Säure (3) von besonderem Interesse. Das Gleichgewicht liegt völlig auf der Seite der Ionen, wenn beide starke Elektrolyte sind. Es tritt dann keine Hydrolyse ein.

● *Geben Sie dafür eine Begründung!*

Wenn die Stärke der beiden Elektrolyte wesentlich voneinander abweicht, beobachten wir Hydrolyseerscheinungen. In der Natriumkarbonatlösung ist die Kohlensäure ein schwacher Elektrolyt. Für sie gilt nach dem Massenwirkungsgesetz

$$\frac{[H^+]^2\cdot[CO_3^{2-}]}{[H_2CO_3]} = K_{D_{H_2CO_3}} \quad (6)$$

Da Kohlensäure eine kleine Dissoziationskonstante hat und daher wenig dissoziiert ist, treten die in großer Menge in der Lösung vorhandenen Karbonationen mit Wasserstoffionen zu undissoziierter Kohlensäure zusammen.
Zunächst ist die Konzentration der Wasserstoffionen sehr gering. In dem Maße, wie Wasserstoffionen durch Karbonationen gebunden werden, tritt entsprechend der Gleichung (5) weitere Aufspaltung von Wasser in Ionen ein. Der Vorgang kommt erst zum Stillstand, wenn sich ein Gleichgewicht herausgebildet hat.
Da die Wasserstoffionen durch die Karbonationen weitgehend gebunden werden, verbleiben Hydroxidionen im Überschuß. Die Lösung reagiert basisch.

● *Wenden Sie diese Überlegungen zur Begründung der Reaktion einer Aluminiumchlorid- und einer Natriumchloridlösung an!*

▶ **Durch die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes können die Vorgänge bei der Hydrolyse begründet werden.**

Die Überlegungen gestatten noch eine weitere Schlußfolgerung. Je kleiner die Dissoziationskonstante des schwachen Elektrolyten ist, desto stärker werden Wasserstoff-

beziehungsweise Hydroxidionen gebunden; folglich wird auch der Überschuß der anderen Ionenarten und damit die Hydrolyse größer.

Die Hydrolyse ist um so stärker, je kleiner die Dissoziationskonstante des schwachen Elektrolyten ist, der die Reaktion der Lösung bestimmt.

Maßanalyse

Die **Neutralisationsanalyse**, mit der wir uns näher befassen, ist ein quantitatives Analysenverfahren und zugleich ein Beispiel für ein Verfahren der **Maßanalyse**. Durch die Neutralisationsanalyse kann man die Konzentration von Säuren und Laugen mit Hilfe von Normallösungen ermitteln.
Man unterscheidet zwischen Azidimetrie und Alkalimetrie. Bei der **Azidimetrie** wird die unbekannte Konzentration von Säuren durch Zugabe von Laugen bekannter Konzentration bestimmt. Bei der **Alkalimetrie** ermittelt man die Konzentration von Laugen durch Säurezusatz.
Man verfährt bei Neutralisationsanalysen folgendermaßen: Die zu prüfende Lösung wird in einen Erlenmeyerkolben gegeben. Dazu läßt man eine Normallösung aus einer Bürette tropfen. Diesen Vorgang bezeichnet man als **Titrieren**. Zum Erkennen des Äquivalenzpunktes verwendet man Indikatoren.

- *Welche Tatsachen über den Neutralisationsvorgang und die Wahl des Indikators sind beim Titrieren zu berücksichtigen?*

Die Maßanalyse wird in Betriebslaboratorien häufig benutzt, um die chemische Zusammensetzung von Produkten zu kontrollieren. Sie gibt ferner Aufschluß über Maßnahmen, die im Produktionsablauf ergriffen werden müssen, damit bestimmte Erzeugnisse gleichbleibende Qualität erhalten. Da das Titrieren in solchen Fällen innerhalb kürzester Zeit und häufiger erfolgen muß, verwendet man bei derartigen Reihenuntersuchungen **Zulaufbüretten** (Abb. 88).
In einem Vorratsgefäß befindet sich eine größere Menge der eingestellten Normallösung. Die Normallösung wird beim Füllen der Bürette mit Hilfe eines Gummigebläses in das Bürettenrohr gedrückt. Durch den Überlauf stellt sich die Bürette genau auf den Ausgangswert für die Titration ein.

- *Welche Hähne an der Zulaufbürette sind zu schließen beziehungsweise zu öffnen, wenn mit dem Titrieren begonnen werden soll?*
  Begründen Sie die Vorteile der Verwendung von Zulaufbüretten gegenüber einfachen Büretten bei Reihenuntersuchungen!

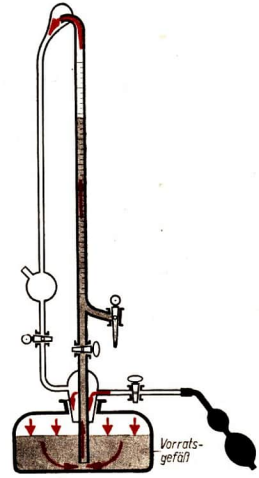


Abb. 88 Zulaufbürette



Abb. 89 Erleichterung des Ablesens an einer Bürette mit Schellbachstreifen

Bei der praktischen Ausführung von Neutralisationsanalysen sollte man folgendes besonders beachten: Den Äquivalenzpunkt kann man möglichst genau erreichen, wenn so weit titriert wird, daß der Indikator gerade eine Mischfarbe zwischen den Färbungen im sauren und basischen Bereich zeigt. Der Äquivalenzpunkt wird besser erkannt, und Übertitrieren läßt sich leichter vermeiden, wenn ein weißes Stück Papier unter der Vorlage (Becherglas, Erlenmeyerkolben) liegt. Es ist auch darauf zu achten, daß die Normallösung in der Nähe des Äquivalenzpunktes nur in einzelnen Tropfen zugesetzt wird. Die Konzentration der Normallösung ist ferner der Menge der zu bestimmenden Substanz anzupassen. Es wäre zum Beispiel sehr ungünstig, eine stark verdünnte Lauge mit 1 n Säure zu titrieren. Ein Tropfen zuviel von dieser Säure führt schon zum Überschreiten des Äquivalenzpunktes.

Hohe Meßgenauigkeit ist zu erzielen, wenn der Verbrauch an Normallösung möglichst genau abgelesen werden kann. Das Ablesen soll 30 s nach Abschluß der Titration erfolgen. An der Bürettenwand haftende Flüssigkeit ist dann nachgelaufen.

Durch Adhäsion wird die Flüssigkeitsoberfläche bei benetzenden Flüssigkeiten an den Gefäßwänden nach oben gezogen. Es entsteht ein **Meniskus**. In der Regel wird an der Unterseite des Meniskus abgelesen. Dieser Punkt wird besonders gut bei Büretten mit **Schellbachstreifen** erkannt (Abb. 89). Der Schellbachstreifen ist ein senkrechter, meist blauer Streifen auf weißem Grund an der Rückseite der Bürette.

Aus dem Verbrauch an Normallösung muß dann die Menge der untersuchten Base oder Säure berechnet werden.

Aus der Definition der Normallösungen ergibt sich eine einfache Methode für die Berechnung:

Ein Verbrauch von 1 Liter 1 n Lösung entspricht einem Grammäquivalent (Val) der zu bestimmenden Substanz, ein Verbrauch von 1 Milliliter dieser Lösung einem Milligrammäquivalent (Millival) der Substanz.

Titriert man zum Beispiel Schwefelsäure (Äquivalentgewicht 49) mit 1 n Natronlauge, so gilt

1 Liter 1 n Natronlauge $\widehat{=}$ 1 Grammäquivalent Schwefelsäure (49 g)

oder

1 ml 1 n Natronlauge $\widehat{=}$ 1 Milligrammäquivalent Schwefelsäure (49 mg).

Wurden a ml der Natronlauge verbraucht, so ergibt sich die Masse der Schwefelsäure $m_{H_2SO_4}$ (in mg) aus der Beziehung

$$m_{H_2SO_4} = a \cdot 49\,\text{mg}. \qquad (1)$$

Würde der gleiche Verbrauch bei 0,1 n Natronlauge auftreten, so wäre auch nur ein Zehntel der Menge an Schwefelsäure enthalten. Wir müßten in diesem Fall die Gleichung (1) also noch mit der Normalität (n) der verwendeten

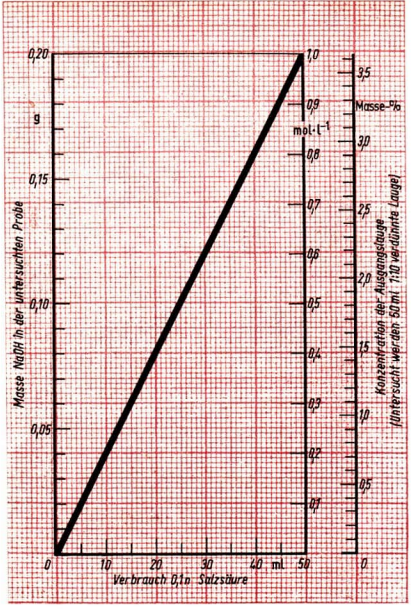


Abb. 90
Graphische Darstellung zur Neutralisation von Natronlauge mit Salzsäure (Nomogramm)

Normallösung multiplizieren

$$m_{H_2SO_4} = a \cdot 0{,}1 \cdot 49\,\text{mg}. \quad (2)$$

Beträgt der Verbrauch in einem solchen Falle 8 ml 0,1n Natronlauge, so ergibt sich

$$m_{H_2SO_4} = 8 \cdot 0{,}1 \cdot 49\,\text{mg}$$

$$m_{H_2SO_4} = 39{,}2\,\text{mg}.$$

Allgemein kann man für einen unbekannten Stoff X formulieren

$$m_x = a \cdot n \cdot \ddot{A}_x\,, \quad (3)$$

wobei $\ddot{A}_x$ das Milligrammäquivalent des Stoffes X, a die Maßzahl des in Milliliter angegebenen Verbrauches der Normallösung und n die Normalität der Normallösung ist.

Bei Reihenuntersuchungen berechnet man nicht jede Analyse ausführlich nach der Gleichung (3). Es werden dann graphische Darstellungen verwendet, aus denen die Ergebnisse sofort ablesbar sind. Abbildung 90 zeigt ein Beispiel für die Untersuchung von Natronlauge mit 0,1n Salzsäure. Man kann sofort die Masse des in der titrierten Probe enthaltenen Natriumhydroxids ablesen. Ferner ist die Konzentration von Natronlauge in Masseprozenten ersichtlich, wenn stets im Verhältnis 1:10 verdünnt wird und von dieser verdünnten Lösung 50 ml zur Titration benutzt werden.

● *Jeweils 10 ml verschiedener Salpetersäurelösungen wurden mit 0,1n Natronlauge titriert. Der Verbrauch betrug a) 11,2 ml, b) 4,8 ml, c) 23,4 ml, d) 12,5 ml. Berechnen Sie die in den Lösungen enthaltene Masse Salpetersäure, die Normalitäten der Salpetersäurelösungen und die Konzentrationen in Masseprozenten!*
Führen Sie die Versuche S 22 und S 24 durch!

▶ **Die Neutralisationsanalyse ist ein maßanalytisches Verfahren, bei dem die unbekannte Konzentration einer Säure (Base) durch Zugabe einer Normallösung quantitativ bestimmt werden kann.** •

Wiederholungsfragen und Aufgaben

1. Vergleichen Sie die Ihnen bekannten Konzentrationsmaße und geben Sie Beispiele ihrer praktischen Anwendung!
2. 20 mg Magnesium werden in einem bereits mit Wasserstoff gefüllten Gasentwickler mit Säure übergossen. Das entstehende Gas fängt man in einem genau 100 ml fassenden Zylinder pneumatisch auf und füllt den Zylinder anschließend mit Luft auf. Berechnen Sie die Konzentrationen von Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff in Volumenprozenten, wenn angenommen wird, daß der Normzustand vorliegt!
3. Erläutern Sie die Vorgänge, die sich bei der Dissoziation von Magnesiumchlorid abspielen!
4. Leiten Sie das Massenwirkungsgesetz für die allgemeine Gleichung

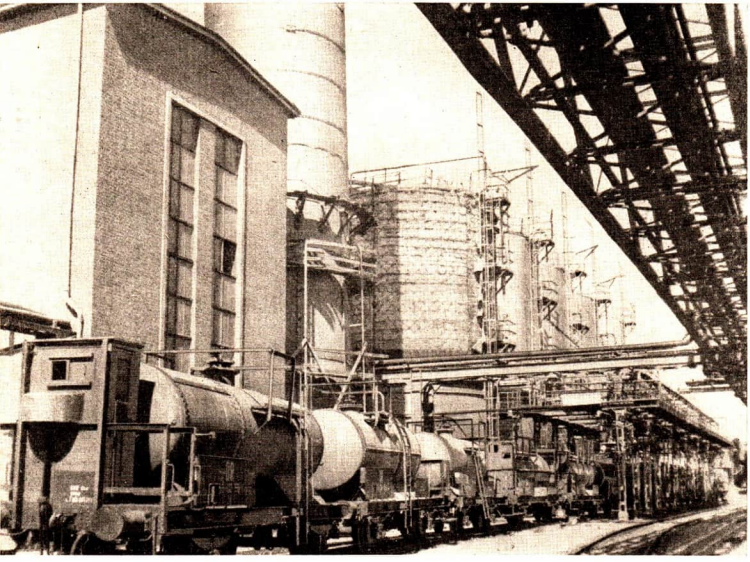
$$2\,A + 3\,B + C \rightleftharpoons 4\,D + E + 3\,F$$

ab!

5. Wie ändert sich der Wert der Dissoziationskonstanten K_D, wenn entgegen unserer Festlegung die Ionenkonzentrationen in den Nenner des Bruches gesetzt würden?
6. Stellen Sie die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten für das Wasser graphisch dar!
7. 5 g 98%ige Schwefelsäure wurden zu 500 ml verdünnter Schwefelsäure mit Wasser aufgefüllt. Berechnen Sie den pH-Wert dieser Lösung (vollständige Dissoziation)!
8. Vergleichen Sie die Vorgänge der Neutralisation und Hydrolyse miteinander!
9. Erläutern Sie die Gesetzmäßigkeiten bei der Anwendung von Indikatoren!
10. Natriumkarbonat reagiert stark, Natriumhydrogenkarbonat nur sehr schwach basisch. Begründen Sie dieses Verhalten unter Verwendung der Tabelle 30!
11. Wie werden Natriumchlorid, Ammoniumchlorid und Kalziumchlorid in Lösungen gleicher Konzentrationen reagieren? Versuchen Sie, die drei Lösungen nach ihrem Verhalten zu ordnen (Tabelle 32 verwenden)!
12. Wieviel ml 0,1 n Salzsäure sind erforderlich zur Titration von a) 25 ml 0,1 n Natronlauge, b) 0,4 g 25%iger Kalilauge, c) 0,0936 g 82%igem Natriumkarbonat?
13. Der Stickstoffgehalt in Ammoniumsalzen kann bestimmt werden, wenn man das Ammoniak mit konzentrierter Lauge austreibt und in eine Vorlage mit 0,1 n Salzsäure überdestilliert. Die nicht zur Neutralisation des Ammoniaks verbrauchte Menge an Salzsäure wird mit 0,1 n Natronlauge bestimmt.
    0,1588 g Ammoniumsalz wurden eingewogen. 50 ml 0,1 n Salzsäure waren vorgelegt. Zum Titrieren sind 33,4 ml 0,1 n Natronlauge verbraucht worden. Berechnen Sie den Stickstoffgehalt des Salzes in Prozenten!
14. 20 g Salzsäure wurden im Meßkolben zu einem Liter aufgefüllt. Bei der Titration von 20 ml dieser Säure mit 0,1 n Natronlauge wurden 32,5 ml verbraucht. Berechnen Sie den pH-Wert der verdünnten Salzsäure (vollständige Dissoziation wird angenommen) und die Konzentration der Salzsäure, von der beim Verdünnen ausgegangen wurde, in Masseprozenten!

Chalkogene

Schwefel ist ein sehr wichtiges Chalkogen. Wir werden uns im folgenden besonders mit einigen Schwefelverbindungen und Gesetzmäßigkeiten beschäftigen, die bei der Schwefelsäureherstellung bedeutend sind. Täglich verlassen viele Kesselwagen mit Schwefelsäure die Abfüllstationen in den Schwefelsäurebetrieben unserer Republik. Groß ist der Bedarf unserer chemischen Industrie an Schwefelsäure. Diese wichtige anorganische Säure wird zur Herstellung von Chemiefasern, Plasten, Arzneimitteln und vielen anderen Produkten gebraucht, ohne die wir uns unser Leben überhaupt nicht mehr vorstellen können. Schwefelsäure wird ihrer großen Bedeutung wegen oft als das „Blut der Chemie" bezeichnet. Die Erfüllung vieler Planaufgaben unserer Industrie ist unter anderem vom Stand der Schwefelsäureproduktion abhängig, die daher in unserer Republik besonders entwickelt wurde.



Gruppe der Chalkogene

1. Atombau und Wertigkeit. Die Elemente Sauerstoff, Schwefel, Selen, Tellur und Polonium sind in der VI. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente zusammengefaßt. Die Elemente dieser Gruppe werden, da sie häufig in Erzen vorkommen, **Chalkogene**[1] genannt.

● *Geben Sie in Form einer Tabelle eine Übersicht über den Atombau der Chalkogene! Wieviel Elektronen müssen die Atome der Elemente der VI. Hauptgruppe aufnehmen oder abgeben, um die stabile Elektronenanordnung eines Edelgases zu erreichen? Welchem Edelgas entspricht dann die erreichte Anordnung?*

Die Elemente der VI. Hauptgruppe verbinden sich leicht mit Elementen, die nur wenige Außenelektronen besitzen. Sie haben in Verbindungen mit Wasserstoff und mit Metallen die Oxydationsstufe -2. Sauerstoff hat in allen seinen Verbindungen die Oxydationsstufe -2 und nimmt in der VI. Hauptgruppe eine gewisse Sonderstellung ein. Er verbindet sich mit den übrigen Elementen dieser Gruppe zu Oxiden, in denen meist Atombindungen mit partiellem Ionencharakter vorliegen.
Die Chalkogene, außer Sauerstoff, können mit der Oxydationsstufe $+4$ und $+6$ auftreten. Dabei nimmt bei diesen Elementen mit steigendem Atomgewicht die Tendenz ab, mit der Oxydationsstufe $+6$ aufzutreten.

2. Gruppeneigenschaften. Wie bei den anderen Elementengruppen des Periodensystems sind auch bei den Chalkogenen Eigenschaften nach steigender Ordnungszahl abgestuft (Tab. 35).

Tabelle 35 Eigenschaften der Elemente der Schwefelgruppe

Element	Atomgewicht	Aggregatzustand im Normzustand	Dichte in $g \cdot cm^{-3}$	Schmelztemperatur in °C	Siedetemperatur in °C	Färbung der nichtmetallischen Modifikation	Reaktionsfähigkeit gegenüber		Metallcharakter
							Sauerstoff	Wasserstoff	
Sauerstoff	16,00	gasförmig	1,27[2]	−219	−183	farblos	zunehmend ↓	zunehmend ↑	zunehmend ↓
Schwefel	32,07	fest	2,06	119	145	gelb			
Selen	78,96	fest	4,82	220	688	rot			
Tellur	127,61	fest	6,25	452	1390	braun			
Polonium	210	fest	9,32	637	—	—			

● *Vergleichen Sie in Tabelle 35 die Änderung der Atomgewichte und der Eigenschaften der Chalkogene!*

[1] chalkos (griechisch) = Erz; genere (lateinisch) = bilden
[2] Dichte bei der Schmelztemperatur

Der Metallcharakter verstärkt sich innerhalb der Gruppe mit steigendem Atomgewicht. Sauerstoff und Schwefel sind Nichtmetalle, Selen und Tellur besitzen bereits als Halbmetalle eine metallische und eine nichtmetallische Modifikation, während das Polonium alle Eigenschaften der Metalle zeigt.

● *Nennen Sie Gruppeneigenschaften der Chalkogene!*

Schwefel

1. Vorkommen. Schwefel kommt in der Erdrinde nur in wenigen größeren Lagerstätten vor. Die größten Schwefelvorkommen wurden in der Volksrepublik Polen bei Tarnobrzeg erschlossen. Erhebliche Mengen elementaren Schwefels befinden sich auch am Golf von Mexiko, auf Sizilien, in der Sowjetunion und in Japan. Häufiger kommt Schwefel chemisch gebunden in mehreren Mineralien und Erzen vor. Unter den Mineralien ist besonders der **Anhydrit $CaSO_4$** zu nennen, der in der Deutschen Demokratischen Republik in mächtigen Lagern angetroffen wird und ein wichtiger Rohstoff für unsere chemische Industrie ist.
Schwefel ist an der Zusammensetzung der für die Organismen lebenswichtigen Eiweiße beteiligt. Schwefelverbindungen sind auch in den Kohlen und im Erdöl enthalten. Der durchschnittliche Schwefelgehalt unserer Braunkohle liegt zwischen 0,5 und 6,0%.

● *Erklären Sie sich das Vorkommen von Schwefelverbindungen in Kohlen!*

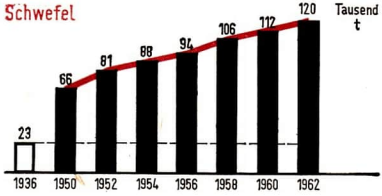


Abb. 91 Entwicklung der Schwefelproduktion in der Deutschen Demokratischen Republik

Die Kohleveredlungsindustrie unserer Republik stellt beträchtliche Mengen Schwefel bei der Verkokung und Vergasung als wertvolles Nebenprodukt her (Abb. 91).

▶ **Schwefel kommt in der Natur elementar und in Schwefelverbindungen vor. Schwefel ist in mehreren Mineralien und Erzen, in Kohlen und Organismen chemisch gebunden.**

2. Eigenschaften. Schwefel ist bei Raumtemperatur ein fester, geruchloser, gelber Stoff. Seine Dichte beträgt 2,06 $g \cdot cm^{-3}$. Schwefel ist spröde und kann leicht zerschlagen oder zerrieben werden.

78

In zwei Reagenzgläser wird je eine Spatelspitze Schwefel gegeben und mit je 3 ml Wasser beziehungsweise Kohlendisulfid übergossen und geschüttelt.

Vergleichen Sie die Löslichkeit des Schwefels!

Der Inhalt des zweiten Reagenzglases wird auf ein Uhrgläschen gegossen und mit Filterpapier bedeckt unter den Abzug gestellt.

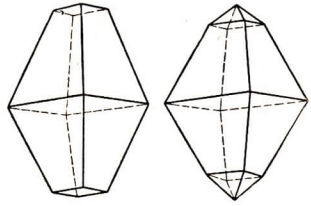


Abb. 92 Kristallform des rhombischen Schwefels

Schwefel löst sich nicht in Wasser, aber leicht in Kohlendisulfid CS_2. Aus dieser Lösung kristalliert Schwefel in Doppelpyramiden mit rhombischem Querschnitt (Abb. 92). Dieser **rhombische Schwefel** ist eine Modifikation des Schwefels. Sie ist die bei Raumtemperatur beständige Form.

79

In einem Tiegel wird Schwefel geschmolzen und langsam abgekühlt. Sobald der Schwefel an der Oberfläche erstarrt, gießt man den noch flüssigen Schwefel durch ein Loch in der Oberfläche aus dem Tiegel.

Beachten Sie die Schwefelkristalle an der Tiegelwand sofort und in der nächsten Unterrichtsstunde!

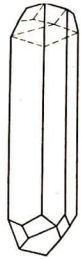
Schwefel erstarrt beim allmählichen Abkühlen zu durchsichtigen, nadelförmigen Kristallen (Abb. 93 und 94). Ihre Form bezeichnet man als monoklin[1]. Der **monokline Schwefel** ist eine weitere Modifikation. Er wandelt sich bei Abkühlung in rhombischen Schwefel um. Oberhalb 96,5 °C ist monokliner, unterhalb dieser Temperatur ist rhombischer Schwefel die beständige Modifikation des festen Schwefels.

80

Schwefelpulver wird in einem Reagenzglas vorsichtig unter ständigem Schütteln bis zum Schmelzen erwärmt. Beim weiteren Erwärmen wird das Reagenzglas ab und zu mit der Mündung nach unten geneigt. Wenn der Schwefel siedet, wird eine Abdampfschale mit kaltem Wasser über die Reagenzglasmündung gehalten. Anschließend lassen wir den Schwefel langsam abkühlen.

Beobachten Sie den Aggregatzustand, die Farbe und die Beweglichkeit des Schwefels sowie die Unterseite der Porzellanschale!





Schwefel schmilzt bei 119 °C zu einer dünnflüssigen, honiggelben Flüssigkeit, die bei weiterem Erwärmen dunkler braun und zähflüssig wird. Bei noch höheren Temperaturen wird die Schmelze wieder dünnflüssig und siedet bei 445 °C. Dabei entsteht ein

[1] monos (griechisch) = einzig; klinein (griechisch) = neigen

Abb. 93 (links) Monokliner Schwefel
Abb. 94 (rechts) Kristallform des monoklinen Schwefels

rötlicher Dampf. Im flüssigen und gasförmigen Zustand liegen weitere Modifikationen des Schwefels vor. Kühlt man siedenden Schwefel langsam ab, so durchläuft er die gleichen Stufen wie beim Erwärmen in umgekehrter Reihenfolge. Beim schnellen Abkühlen von Schwefeldampf scheidet sich dagegen sofort fester, feinverteilter Schwefel ab, wobei der flüssige Aggregatzustand übersprungen wird. Es tritt **Sublimation**[1] ein. Unter Sublimation versteht man einen physikalischen Vorgang, bei dem der flüssige Aggregatzustand beim Erwärmen oder Abkühlen eines Stoffes übersprungen wird. Da Verunreinigungen des Schwefels meist nicht sublimieren, ist dieser Vorgang zum Reinigen des Schwefels geeignet. Die Abbildung 95 zeigt eine Übersicht über das Verhalten des Schwefels beim Erwärmen und Abkühlen.

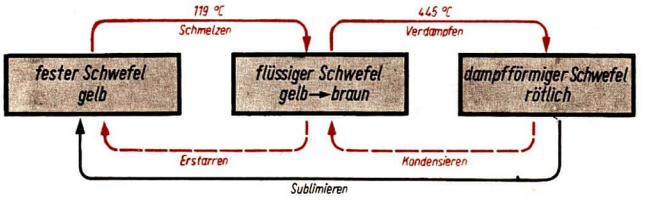


Abb. 95 Verhalten des Schwefels in Abhängigkeit von der Temperatur

● *Untersuchen Sie nach Versuch S 26 die Eigenschaften des Schwefels!*

▶ **Schwefel tritt in mehreren Modifikationen auf, die innerhalb bestimmter Temperaturbereiche beständig sind. Rhombischer Schwefel ist eine Modifikation des festen Schwefels. Er ist gelb, geruchlos, geschmackfrei und löslich in Kohlendisulfid.**

3. Verwendung. Schwefel gehört zu den anorganischen Grundchemikalien der chemischen Industrie. Er ist ein Ausgangsstoff zur Herstellung von Kohlendisulfid, das viskoseseide- und viskosefasererzeugende Chemiefaserwerke als Hilfsstoff verwenden. Geringe Mengen Schwefel werden bei uns in Schwefelsäurebetrieben eingesetzt. Schwefel verbrauchen ferner Gummifabriken beim Vulkanisieren des natürlichen und des synthetischen Kautschuks (Buna). Schwefel wird auch zur Herstellung bestimmter Farbstoffe benötigt. Chemisch reiner Schwefel dient in der Medizin zur Behandlung parasitärer oder entzündlicher Hautkrankheiten. Er wird Pudern, Seifen oder Salben zugesetzt.

● *Weshalb ist Schwefel für die Befriedigung einiger Ihrer persönlichen Bedürfnisse wichtig?*

▶ **Schwefel wird zur Herstellung von Kohlendisulfid, Farbstoffen, Gummierzeugnissen, Schwefelsäure und Medikamenten verwendet.**

[1] sublimus (lateinisch) = hoch schwebend

Schwefelwasserstoff

Schwefel verbindet sich mit Wasserstoff durch Ausbildung gemeinsamer Elektronenpaare zu **Schwefelwasserstoff**.

- *Geben Sie den Aufbau eines Schwefelwasserstoffmoleküls mit Hilfe der Elektronenschreibweise an!*

Im Schwefelwasserstoffmolekül sind die Elektronenpaare stärker beim Schwefel als beim Wasserstoff lokalisiert.

- *Welche Folgerung ergibt sich daraus für den Charakter eines Schwefelwasserstoffmoleküls? Vergleichen Sie mit dem Wassermolekül!*

Infolge dieser Besonderheit in der Atombindung kann das Schwefelwasserstoffmolekül in Wasser schwach dissoziieren. Die Dissoziation findet in zwei Stufen statt:

$$\text{1. Stufe:} \quad H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-$$

$$\text{2. Stufe:} \quad HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-}$$

$$K_{D_{H_2S}}: \quad K_1 = 5{,}7 \cdot 10^{-8}\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}, \quad K_2 = 1{,}2 \cdot 10^{-15}\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}.$$

In einer wäßrigen Schwefelwasserstofflösung liegen neben Wasserstoffionen **Hydrogensulfidionen HS^-** und **Sulfidionen S^{2-}** vor.

- *Welche Reaktion ist von wäßriger Schwefelwasserstofflösung zu erwarten?*

81

Durch eine der Abbildung 96 entsprechende Versuchsanordnung leitet man Wasserstoff. Nach dem negativen Ergebnis der Knallgasprobe wird der Schwefel erwärmt.

- *Stellen Sie die chemische Gleichung für die Umsetzung von Schwefel mit Wasserstoff auf!*

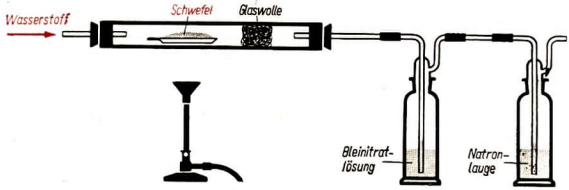


Abb. 96 Synthese von Schwefelwasserstoff

Schwefelwasserstoff ist ein unangenehm riechendes, äußerst giftiges Gas.

- *Berechnen Sie die Masse eines Liters Schwefelwasserstoff im Normzustand! Vergleichen Sie das Ergebnis mit der Masse eines Liters Luft!*

Bereits bei einem Gehalt von 0,5 mg in einem Liter Luft ruft Schwefelwasserstoff eingeatmet schwere gesundheitliche Schädigungen hervor. Dieses Gas ist noch giftiger als Kohlenmonoxid. Der unangenehme Geruch ist kein ausreichendes Warnzeichen, da Schwefelwasserstoff das Zentralnervensystem lähmt und den Geruchsinn sehr schnell ausschaltet. Bei Schwefelwasserstoffvergiftungen wird die Atmung beeinträchtigt oder kommt sogar völlig zum Erliegen.

Schwefelwasserstoff ist ein sehr giftiges Gas. Man darf es nicht einatmen.

82

In einem Gasentwickler läßt man Eisensulfid mit verdünnter Salzsäure reagieren. Das entstehende Gas wird durch Wasser, Bleinitratlösung und Natronlauge geleitet (Abb. 97).
Der Inhalt der ersten Waschflasche wird mit Lackmuspapier geprüft.

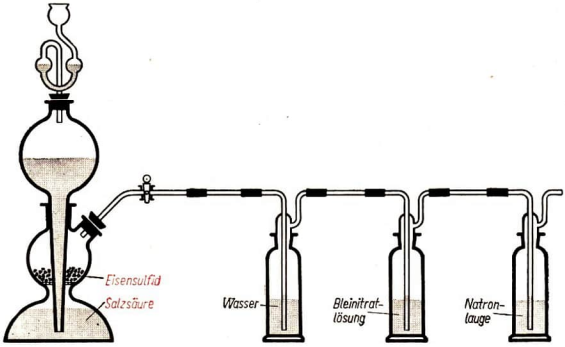


Abb. 97 Darstellung von Schwefelwasserstoff aus Sulfiden

Sulfide setzen sich mit Säuren zu Salzen und Schwefelwasserstoff um. Ein Liter Wasser löst bei 20 °C und Normaldruck 3,97 g Schwefelwasserstoff.

Berechnen Sie das Volumen, das diese Menge Schwefelwasserstoff im Normzustand einnimmt!
Welche Molarität hat eine gesättigte Schwefelwasserstofflösung bei Raumtemperatur?

Schwefelwasserstoff bildet infolge Dissoziation in Wasser die schwache Schwefelwasserstoffsäure. Ihre Salze heißen **Sulfide**. Mit löslichen Bleisalzen bildet diese Säure das schwarze **Bleisulfid PbS**. Mit Bleisalzlösungen getränkte Filterpapierstreifen (Bleipapier) können zum Nachweis von Schwefelwasserstoff verwendet werden. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in starke Laugen erfolgt Neutralisation.

Abb. 98 Brennbarkeit von Schwefelwasserstoff



83

Mit einer der Abbildung 98 entsprechenden Versuchsanordnung werden die Verbrennungsprodukte von Schwefelwasserstoff untersucht.

Schwefelwasserstoff verbrennt an der Luft mit bläulicher Flamme zu Wasser und **Schwefeldioxid SO_2**:

$$2\ H_2S + 3\ O_2 \rightarrow 2\ H_2O + 2\ SO_2\ .$$

Bei ungenügender Luftzufuhr scheidet sich elementarer Schwefel ab:

$$2\ H_2S + O_2 \rightarrow 2\ H_2O + 2\ S\ .$$

● *Kennzeichnen Sie die zwei Möglichkeiten für den Verlauf der Reaktion von Schwefelwasserstoff mit Sauerstoff als Redoxvorgänge!*

▶ **Schwefelwasserstoff ist ein brennbares, farbloses, unangenehm riechendes und sehr giftiges Gas. Seine wäßrige Lösung reagiert schwach sauer. Die Salze der Schwefelwasserstoffsäure heißen Sulfide.**

Industriegase wie Steinkohlengas, Schwelgase, Generatorgas und Wassergas enthalten als Verunreinigungen Schwefelwasserstoff, der meist vor ihrer Verwendung entfernt werden muß, weil er bei Synthesen die Katalysatoren schädigt und beim Verbrennen das giftige, stechend riechende Schwefeldioxid bildet. Dieser Schwefelwasserstoff ist Ausgangsstoff zur Gewinnung von elementarem Schwefel.

84

Ein Gemisch von 1 Raumteil Schwefelwasserstoff und 3 Raumteilen Luft wird durch eine der Abbildung 99 entsprechende Versuchsanordnung geleitet.
Beobachten Sie den Temperaturverlauf!
Was beobachtet man an dem Glasrohr und an der Aktivkohle?

Auf der Aktivkohle bildet sich ein gelber Schwefelbelag, und an den kalten Rohrteilen scheiden sich Wassertropfen ab. Die Temperatur im Verbrennungsrohr steigt stark an.

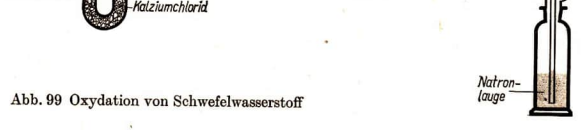


Abb. 99 Oxydation von Schwefelwasserstoff

Der Vorgang ist exotherm

$$2\ H_2S + O_2 \xrightarrow{\text{A-Kohle}} 2\ H_2O + 2\ S \quad Q = -116\ \text{kcal}.$$

Der abgeschiedene Schwefel läßt sich mit Lösungsmitteln leicht aus der Aktivkohle herauslösen.

● *Nach dem Endausbau wird der VEB Kombinat „Schwarze Pumpe" jährlich 3,8 · 10^9 m^3 Gas produzieren. Errechnen Sie, wieviel Schwefel sich aus dieser Gasmenge erzeugen ließe, wenn man annimmt, daß der durchschnittliche Schwefelgehalt 20 g · m^{-3} beträgt?*

Sulfide

Die Salze der Schwefelwasserstoffsäure, die Sulfide, sind Verbindungen zwischen Metallen und Schwefel.

● *Geben Sie die Summenformeln für Eisen(II)-, Natrium-, Blei(II)-, Zink- und Kupfer(I)-sulfid an!*

1. Vorkommen. Schwermetallsulfide kommen verbreitet in der Natur vor und haben als Erze große wirtschaftliche Bedeutung. Die wichtigsten sulfidischen Erze, die in unserer Republik abbauwürdig auftreten beziehungsweise verarbeitet werden, sind Pyrit, Kupferkies, Zinkblende und Bleiglanz.
Pyrit FeS_2 ist um ein Schwefelatom reicher als das Eisensulfid FeS. Er besitzt messinggelbe Farbe und glänzt metallisch. In der Deutschen Demokratischen Republik findet man Pyrit bei Elbingerode im Harz und im Freiberger Revier. In Europa sind vor allem die skandinavischen Länder, die Balkanländer und die Iberische Halbinsel reich an diesem Erz. Die Sowjetunion verfügt ebenfalls über große Pyritvorkommen. Pyrit ist ein Ausgangsstoff für die Herstellung von Schwefelsäure.
Kupferkies $CuFeS_2$ ist metallisch glänzend und hat dunklere Farbe als Pyrit. Kupferkies kommt bei uns in Schiefer eingebettet als Kupferschiefer im Mansfelder Revier vor. Reiche Kupferkieslager befinden sich in der Sowjetunion, Südamerika und Südafrika.
Bleiglanz PbS hat dunklen, metallischen Glanz, dagegen sieht **Zinkblende ZnS** bräunlich, glasglänzend aus. Beide Erze trifft man oft gemeinsam an. In unserer Republik werden sie vor allem im Erzgebirge bei Freiberg abgebaut.
Die sulfidischen Kupfer-, Blei- und Zinkerze haben neben ihrer Verwendung als Ausgangsstoffe für die Schwefelsäureindustrie noch größere Bedeutung als Rohstoffe für die Herstellung von Metallen. Die bedeutendsten Betriebe der Deutschen Demokratischen Republik, die auf der Grundlage sulfidischer Erze Metalle und Schwefelsäure herstellen, sind der **VEB Mansfeld Kombinat „Wilhelm Pieck"** und der **VEB Bergbau- und Hüttenkombinat „Albert Funk", Freiberg.**

● *Stellen Sie Namen, Zusammensetzung, Farbe, Glanz, Vorkommen und Verwendung der genannten sulfidischen Erze in einer tabellarischen Übersicht zusammen!*

▶ **Sulfidische Erze sind natürlich vorkommende Schwermetallsulfide. Die sulfidischen Erze sind wichtige Rohstoffe für die Herstellung von Metallen und Schwefelsäure.**

2. Darstellung. Als Ausgangsstoffe für die Darstellung von Sulfiden kann man elementaren Schwefel und Metalle verwenden.

85

Ein schmaler Streifen dünnes, erhitztes Kupferblech wird in einem Reagenzglas mit Schwefeldampf zusammengebracht (Versuch S 28).
Welche Veränderungen des Kupferbleches sind zu beobachten?

86

Ein Gemisch aus Schwefel- und Eisenpulver wird auf einem Ziegelstein mit Hilfe eines glühenden Drahtes gezündet.

- *Berechnen Sie den prozentualen Gehalt eines Gemisches an Schwefel- und Eisenpulver, von dem sich alle Bestandteile umsetzen!*
  Wie könnte man das Gemisch trennen?
  Beachten Sie die Ergebnisse von Versuch S 27!

Schwefel verbindet sich mit Kupfer zu **Kupfer(I)-sulfid Cu_2S**, mit Eisen zu **Eisensulfid FeS**:

$$2\,Cu + S \rightarrow Cu_2S \qquad Q = -18{,}5\,kcal,$$
$$Fe + S \rightarrow FeS \qquad Q = -22{,}8\,kcal.$$

Die Metalle glühen bei der Reaktion mit Schwefel durch die frei werdende Reaktionswärme auf. Die Umsetzung ist eine exotherme Reaktion.

- *Vergleichen Sie die Reaktionen zur Darstellung von Sulfiden, Oxiden und Chloriden aus den Elementen miteinander! Welche Gemeinsamkeiten stellen Sie fest?*

Beim Versuch 82 haben wir durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Natronlauge **Natriumsulfid Na_2S** erhalten. Leitet man bis zur vollständigen Sättigung Schwefelwasserstoff ein, so erhält man **Natriumhydrogensulfid NaHS**, das man durch Zusatz einer äquivalenten Menge Natronlauge zu Natriumsulfid umsetzen kann.

- *Geben Sie die Gleichungen für diese Vorgänge an!*

Die Sulfide vieler Schwermetalle kann man auch durch Fällung der Ionen mit Sulfidionen darstellen.

87

Zu Bleinitrat-, Kupfersulfat- und Zinksulfatlösung wird Schwefelwasserstoffwasser gegeben.
Was beobachten Sie!

Aus den Lösungen von Versuch 87 fallen die entsprechenden Sulfide aus:

$$Pb^{2+} + S^{2-} \rightarrow PbS\downarrow,$$
$$Cu^{2+} + S^{2-} \rightarrow CuS\downarrow,$$
$$Zn^{2+} + S^{2-} \rightarrow ZnS\downarrow.$$

- *Berechnen Sie, wie hoch die Sulfidionenkonzentration sein müßte, damit aus einer 0,1 m Bleinitratlösung Bleisulfid ausfällt!*

Das Löslichkeitsprodukt von Bleisulfid ist bei 25 °C:

$$L_{PbS} = [Pb^{2+}] \cdot [S^{2-}] = 1 \cdot 10^{-28}\ \text{mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}.$$

Sulfide können aus Metallen und Schwefel dargestellt werden. Sulfidionen verbinden sich mit Schwermetallionen zu schwer- beziehungsweise praktisch unlöslichen Sulfiden.

Eigenschaften der Schwefelsäure

1. Verdünnte Schwefelsäure. Verdünnte Schwefelsäure ist weitgehend dissoziiert und gehört daher zu den starken Elektrolyten. Sie reagiert mit unedlen Metallen, Metalloxiden und Hydroxiden, setzt sich aber mit Kupfer und anderen edleren Metallen nicht um.

● *Wie lauten die Gleichungen für die Dissoziation der Schwefelsäure?*

Verdünnte Schwefelsäure ist eine starke Säure.

2. Konzentrierte Schwefelsäure. Konzentrierte Schwefelsäure ist eine farblose und geruchlose ölige Flüssigkeit mit der Dichte 1,84 g · cm^{-3}. Sie wirkt ätzend und ist stark hygroskopisch. Manchen Verbindungen entzieht sie sogar chemisch gebundenes Wasser. Beim Verdünnen konzentrierter Schwefelsäure mit Wasser wird Wärme frei. Die Wärmemenge kann so groß sein, daß Wasser verdampft und Säure verspritzt wird oder Glasgefäße zerspringen. Eine derartige starke Wärmeentwicklung wird verhindert, wenn beim Verdünnen die konzentrierte Säure allmählich und unter Umrühren in Wasser gegeben wird.

Vorsicht bei allen Arbeiten mit konzentrierter Schwefelsäure! Sie ist stark ätzend. Beim Verdünnen von Schwefelsäure muß die Säure allmählich unter ständigem Rühren in Wasser gegossen werden.

Konzentrierte Schwefelsäure reagiert mit Kupfer.

88

Einige Kupferspäne werden in ein Reagenzglas gegeben, mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen und schwach erhitzt. Nach Beginn der Reaktion wird vorsichtig die Geruchprobe durchgeführt.

● *Welche Schlußfolgerungen ziehen Sie aus der Färbung der Lösung?*

Kupfer wird von konzentrierter Schwefelsäure oxydiert. Es entstehen Kupfer(II)-ionen, Wasser und Schwefeldioxid:

$$Cu + 4\ H^+ + 2\ SO_4^{2-} \rightarrow Cu^{2} + SO_4^{2-} + SO_2\uparrow + 2\ H_2O.$$

● *Erläutern Sie das Wesen des Redoxvorganges am Beispiel der Reaktion von konzentrierter Schwefelsäure mit Kupfer!*
Vergleichen Sie das Verhalten von konzentrierter Schwefelsäure mit dem konzentrierter Salpetersäure gegenüber Kupfer!

Konzentrierte Schwefelsäure oxydiert auch alle edleren Metalle als Kupfer, außer Gold und Platin.
Der Siedepunkt konzentrierter Schwefelsäure liegt bei 338 °C, sie ist also eine schwer flüchtige Säure. Die Schwefelsäure verdrängt leichter flüchtige Säuren aus ihren Salzen und bildet dabei Sulfate. Diese Reaktion wird zur Darstellung leicht flüchtiger Säuren benutzt.

89

In einem Reagenzglas wird Natriumchlorid, in einem anderen etwas Natriumsulfit mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen. Über die Mündung der Reagenzgläser wird angefeuchtetes blaues Lackmuspapier gehalten. Ferner ist vorsichtig die Geruchprobe durchzuführen.

Bei der Reaktion von Natriumsulfit mit Schwefelsäure wird Schwefeldioxid frei, da **schweflige Säure H_2SO_3** leicht zerfällt.

- *Geben Sie die Gleichungen für die Reaktion von Natriumchlorid und Natriumsulfit mit konzentrierter Schwefelsäure an!*
  Nennen Sie die Ergebnisse von Versuch S 31!

Konzentrierte Schwefelsäure oxydiert Metalle außer Gold und Platin. Sie gehört zu den schwer flüchtigen Säuren.

Grundlagen der Herstellung von Schwefelsäure

1. Herstellung von Schwefeldioxid. Schwefeldioxid entsteht beim Verbrennen elementaren Schwefels:

$$S + O_2 \rightarrow SO_2 \quad Q = -71\,\text{kcal}.$$

Diese Methode zur Herstellung von Schwefeldioxid steht in der Schwefelsäureindustrie unserer Republik nicht im Vordergrund.

- *Geben Sie dafür eine Erklärung!*

In der Deutschen Demokratischen Republik wird Schwefeldioxid vorwiegend auf der Grundlage sulfidischer Erze und von Anhydrit hergestellt. Unter den sulfidischen Erzen kommt besonders Pyrit für die Herstellung von Schwefeldioxid in Frage. Unser eigenes Aufkommen an Pyrit reicht jedoch nicht aus, die Produktion von Schwefelsäure zu sichern. Im Rahmen der engen wirtschaftlichen Beziehungen der sozialistischen Länder erhalten wir aus der Sowjetunion und aus der Rumänischen Volksrepublik umfangreiche Lieferungen dieses Rohstoffes.
a) Rösten sulfidischer Erze. Beim **Rösten** werden Sulfide unter Zutritt von Luft in Metalloxide und Schwefeldioxid umgewandelt.

90

Zerkleinerter Pyrit wird im Luftstrom erhitzt. Die dabei entstehenden Gase werden durch Wasser und Fuchsinlösung geleitet (Abb. 100). Nach Beginn der Reaktion beendet man das Erhitzen, beläßt aber die Luftzufuhr. Die wäßrige Lösung in der ersten Waschflasche wird mit einem Indikator auf ihre Reaktion geprüft.

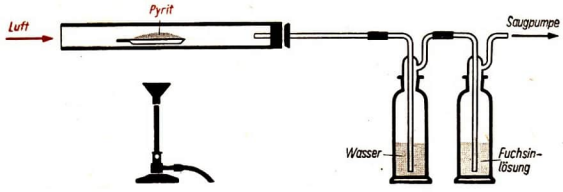


Abb. 100 Rösten sulfidischer Erze

Der Pyrit setzt sich beim Rösten zu Eisen(III)-oxid und Schwefeldioxid um:

$$4\ FeS_2 + 11\ O_2 \rightarrow 2\ Fe_2O_3 + 8\ SO_2 \quad Q = -822\ kcal.$$

Die Reaktion ist stark exotherm, daher glüht der Pyrit bei Versuch 90 nach dem Entfernen des Brenners weiter.
Schwefeldioxid hat stechenden Geruch, wirkt bleichend und löst sich in Wasser. Dabei bildet sich schweflige Säure.

● *Wie entstehen sauerstoffhaltige Säuren?*
Geben Sie die Gleichung für die Bildung der schwefligen Säure an!

b) Thermische Zersetzung von Sulfaten. In unserer Republik hat die thermische Zersetzung von Sulfaten für die Herstellung von Schwefeldioxid große Bedeutung erlangt. Dieses Verfahren gestattet es, unsere reichen Anhydritvorkommen für die Schwefelsäureproduktion zu nutzen.
Sulfate werden bei hohen Temperaturen in Metalloxide und Schwefeltrioxid gespalten. Letzteres ist bei der Glühtemperatur wenig beständig und zerfällt in Schwefeldioxid und Sauerstoff. Die hohe Zersetzungstemperatur der Sulfate kann durch Beimengungen von Kohlenstoff herabgesetzt werden. Der Kohlenstoff verbindet sich mit dem abgespaltenen Sauerstoff (exotherme Reaktion).

91

Ein Gemisch aus 10 Teilen geglühtem Magnesiumsulfat und 1 Teil geglühter pulverförmiger Aktivkohle wird in einem Verbrennungsrohr, an dem eine Waschflasche mit Wasser und eine mit Bariumhydroxidlösung angeschlossen sind, erhitzt. Wenn das Gemisch glüht, wird ein schwacher Luftstrom durch das Verbrennungsrohr gesaugt.

● *Wie kann man erkennen, daß Schwefeldioxid entstanden ist?*
Welche Aufgabe hat die Bariumhydroxidlösung bei Versuch 91?

Beim Erhitzen eines Gemisches aus Magnesiumsulfat und Aktivkohle läuft folgende Reaktion ab:

$$MgSO_4 + C \rightarrow MgO + SO_2 + CO.$$

Ähnlich wie Magnesiumsulfat gibt auch Kalziumsulfat Schwefeldioxid ab, wenn es mit Kohlenstoff erhitzt wird. Diese Reaktion erfordert jedoch verhältnismäßig hohe Temperaturen:

$$CaSO_4 + C \xrightarrow{1200\,^\circ C} CaO + SO_2 + CO \quad Q = +130\ \text{kcal}.$$

● *Beachten Sie die Ergebnisse von Versuch S 29!*

Schwefeldioxid wird durch das Rösten sulfidischer Erze oder durch die thermische Zersetzung von Sulfaten erzeugt.

2. Herstellung von Schwefeltrioxid. Uns interessieren vor allem zwei Oxide des Schwefels, Schwefeldioxid und **Schwefeltrioxid SO_3**. Schwefeltrioxid ist das Anhydrid der Schwefelsäure. Es entsteht bei der Verbrennung von Schwefel nur in ganz geringen Mengen. Seine Herstellung geht vom Schwefeldioxid aus.
Schwefeldioxid ist nicht brennbar. Es läßt sich bei tieferen Temperaturen nur mit sehr geringer Reaktionsgeschwindigkeit zu Schwefeltrioxid oxydieren. Die Reaktionsgeschwindigkeit dieser Umsetzung kann man durch Platin Pt, Vanadin(V)-oxid V_2O_5 oder Eisen(III)-oxid Fe_2O_3 erhöhen. Diese Stoffe wirken dabei als Katalysatoren.

92

Schwefel wird unter starker Luftzufuhr verbrannt. Die Gase werden über einen erhitzten Katalysator geleitet. Danach führt man den Gasstrom durch Wasser (Abb. 101). Wir prüfen mit einem Indikator die Reaktion der Lösung und wandeln den Versuch ab, indem die Gase durch konzentrierte Schwefelsäure geschickt werden.

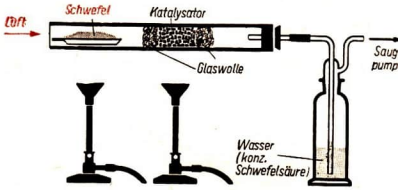


Abb. 101 Darstellung von Schwefeltrioxid

● *Stellen Sie Schwefeltrioxid nach Versuch S 30 dar!*

Bei Versuch 92 bildet sich nach Berührung mit dem erwärmten Katalysator aus dem Schwefeldioxid-Luft-Gemisch zunächst dampfförmiges, farbloses Schwefeltrioxid. Dieser Vorgang ist eine Gleichgewichtsreaktion:

$$2\,SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2\,SO_3 \quad Q = -45{,}2\ \text{kcal}.$$

Genaue Untersuchungen ergaben, daß bei 430 °C die günstigste Temperatur für die Herstellung des Schwefeltrioxids liegt. Zwischen 200 °C und 430 °C ist das Gleichgewicht in Richtung der Bildung des Schwefeltrioxids verschoben, während oberhalb 430 °C der Zerfall des gebildeten Schwefeltrioxids in Schwefeldioxid und Sauerstoff immer stärker hervortritt. Im Zusammenhang damit ist die Auswahl von Katalysatoren zu sehen, die für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens zur Herstellung von Schwefeltrioxid wichtig ist. Platin, Vanadin(V)-oxid und Eisen(III)-oxid wirken als Katalysatoren erst oberhalb von 400 °C, 430 °C beziehungsweise 600 °C.

● *Welchen der genannten Katalysatoren könnte man am vorteilhaftesten verwenden?*

Schwefeltrioxid zieht Wasserdampf an und bildet dann dichte, weiße Nebel, die sich nur schwer in Wasser lösen. Aus Schwefeltrioxid und Wasser wird nur langsam Schwefelsäure gebildet.

● *Geben Sie für diese Reaktion die Gleichung an!*
Welche Reaktion hat die wäßrige Lösung von Versuch 92?

Schwefeltrioxid löst sich in konzentrierter Schwefelsäure gut. Durch entsprechenden Zusatz von Wasser zur Lösung kann man konzentrierte Schwefelsäure erhalten.

▶ **Schwefeldioxid wird bei Anwesenheit eines Katalysators mit größerer Reaktionsgeschwindigkeit zu Schwefeltrioxid SO_3 oxydiert. Schwefeltrioxid ist das Anhydrid der Schwefelsäure. Es ist in konzentrierter Schwefelsäure gut löslich. Aus der Lösung erhält man nach Zusatz von Wasser konzentrierte Schwefelsäure.**

3. Massenwirkungsgesetz und Bildung des Schwefeltrioxids. Der deutsche Chemiker Rudolf Theophil Knietsch untersuchte 1891 bis 1900 das Gleichgewicht bei der Umsetzung von Schwefeldioxid mit Sauerstoff zu Schwefeltrioxid. Er fand geeignete Maßnahmen, dieses Gleichgewicht in Richtung einer optimalen Ausbeute zu verschieben. Es gelang Knietsch, das bereits 1875 von Clemens Winkler ausgearbeitete Verfahren wirtschaftlich zu gestalten.
Die Umsetzung des Schwefeldioxids zum Schwefeltrioxid ergibt bei etwa 430°C maximale Ausbeuten. Bei höheren Temperaturen wird das Gleichgewicht zugunsten des Zerfalls von Schwefeltrioxid verschoben. Die Umsetzung des Schwefeldioxids mit Sauerstoff zum Schwefeltrioxid findet in einem homogenen System statt. Bei dieser Reaktion gilt das Massenwirkungsgesetz:

$$\frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2\,[O_2]} = K.$$

Wir lösen die Gleichung nach der Konzentration des Schwefeltrioxids auf und erhalten:

$$[SO_3] = [SO_2] \cdot \sqrt{[O_2]} \cdot \sqrt{K}.$$

Für die Wurzel der Konstanten K setzen wir die neue Konstante K' ein und erhalten:

$$[SO_3] = K' \cdot [SO_2] \cdot \sqrt{[O_2]}.$$

Die Schwefeltrioxidausbeute ist demnach der Konzentration des Schwefeldioxids und der Quadratwurzel der Konzentration des Sauerstoffs proportional.
Der in der Luft enthaltene Sauerstoff ist bei der Herstellung von Schwefeltrioxid das Oxydationsmittel, das in großen Mengen und stets wirtschaftlich außerordentlich günstig zur Verfügung steht.

● *Welche Möglichkeiten bestehen, bei konstanter Temperatur und konstantem Druck das Gleichgewicht bei der Reaktion von Schwefeldioxid mit Sauerstoff zugunsten von Schwefeltrioxid zu verschieben?*
Welche der Möglichkeiten ist von größerer wirtschaftlicher Bedeutung?

In Abbildung 102 wird bei verschiedenen Temperaturen der prozentuale Umsatz eines im stöchiometrischen Verhältnis zusammengesetzten Synthesegases und der eines Synthesegases mit Sauerstoffüberschuß dargestellt.

Die Ausbeute an Schwefeltrioxid steigt bei der katalytischen Oxydation des Schwefeldioxids bei konstantem Druck und konstanter Temperatur proportional der Quadratwurzel der Sauerstoffkonzentration an.

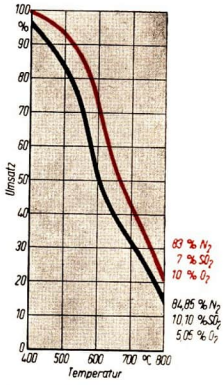


Abb. 102 Prozentualer Umsatz von Gemischen aus Schwefeldioxid, Sauerstoff und Stickstoff

Technische Herstellung der Schwefelsäure nach dem Kontaktverfahren

1. Herstellung des Schwefeldioxids. Schwefeldioxid wird bei uns vorwiegend nach dem **Röstverfahren** und durch thermische Zersetzung von Kalziumsulfat großtechnisch hergestellt.

a) Röstverfahren. Pyrit kann in verschiedenen Ofentypen geröstet werden. Ein Röstofen ist der **Drehrohrröstofen** (Abb. 103 und Abb. 104). Er ist ein etwas schräg liegendes Rohr aus Stahlblech mit feuerfester Ausmauerung. Seine Länge beträgt etwa 30 m, der Durchmesser

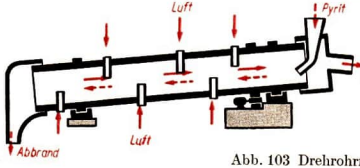


Abb. 103 Drehrohrröstofen

rund 3 m. Ein solcher Ofen hat den durchschnittlichen Tagesdurchsatz von 50 t Pyrit.

Im Unterschied zu den Drehrohröfen bei der Zementherstellung besitzt er über die ganze Ofenlänge verteilte, steuerbare Luftdüsen. Der zerkleinerte Pyrit tritt an der hochgelagerten Seite in den Drehrohrröstofen ein. Der Ofen dreht sich langsam, und der Pyrit

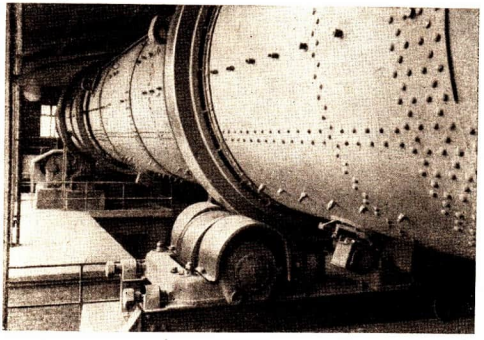


Abb. 104 Drehrohrröstofen im VEB Chemiefaserwerk Schwarza „Wilhelm Pieck"

bewegt sich im Rohr allmählich abwärts. In den Ofen eingebaute Wendeschaufeln sorgen dafür, daß der Pyrit dabei mit der im Gegenstrom durchgeleiteten Luft besser in Berührung kommt. Die Rösttemperatur beträgt 650 °C. Am oberen Ende des Ofens werden die **Röstgase** abgesaugt. Sie enthalten rund 8% Schwefeldioxid. Die festen Rückstände, den **Abbrand**, trägt man am unteren Ende aus.

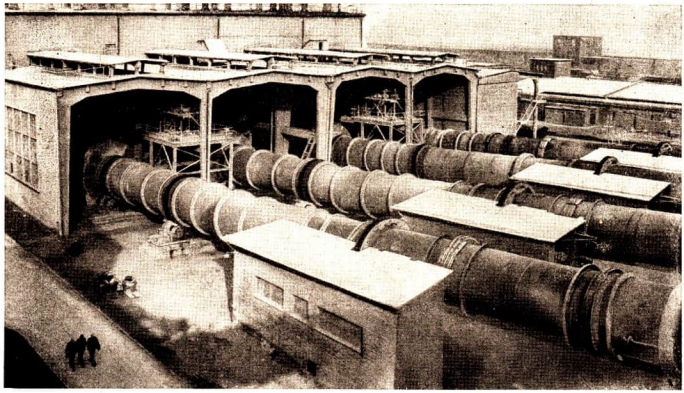
● *Geben Sie die Gleichungen für das Rösten von Pyrit, Zinkblende und Bleiglanz an!*

▶ **In der Technik wird Pyrit zum Beispiel in Drehrohrröstöfen geröstet. Es entstehen dabei die schwefeldioxidhaltigen Röstgase und Abbrand.**

b) Thermische Zersetzung von Kalziumsulfat. Das technische Verfahren zur thermischen Zersetzung von Kalziumsulfat wurde 1926 von WOLFGANG J. MÜLLER und H. KÜHNE entwickelt. Es wird als Müller-Kühne-Verfahren oder als **Gips-Schwefelsäure-Verfahren** bezeichnet.
Die Ausgangsstoffe Anhydrit, Ton, Sand und Koksgrus werden getrennt zerkleinert, getrocknet, automatisch gewogen und in einem bestimmten Verhältnis gemischt. Es entsteht Rohmehl, das in Drehrohröfen (Abb. 105) durch die Gase einer Braunkohlenstaubfeuerung erhitzt wird. Während das Reaktionsgemisch im Ofen abwärts bewegt wird, streichen die Heizgase im Gegenstrom dazu nach dem oberen Ofenende. Dort verläßt ein 700 °C heißes Gasgemisch, das unter anderem 8% Schwefeldioxid und 20% Kohlendioxid enthält, die Anlage. Aus Kalziumoxid, Ton und Sand entstehen im Drehrohrofen bei einer Temperatur von etwa 1200 °C Zementklinker. Diese werden am unteren Ende des Ofens ausgetragen und gekühlt. Die Klinker werden dann fein gemahlen, und man erhält als weiteres Produkt hochwertigen Portlandzement.

● *Geben Sie die chemische Gleichung für die thermische Zersetzung von Kalziumsulfat an!*

Abb. 105 Drehrohröfen im VEB Farbenfabrik Wolfen



Anhydrit wird in Drehrohröfen thermisch zersetzt. Bei diesem industriellen Verfahren, dem Müller-Kühne-Verfahren, entstehen ein schwefeldioxidhaltiges Gasgemisch und Portlandzement.

2. Gasreinigung. In den schwefeldioxidhaltigen Gasen befinden sich staubförmige Verunreinigungen und Stoffe, die Katalysatorengifte, die den Katalysator schädigen oder unwirksam machen.

● *Weshalb muß das Synthesegas gereinigt werden?*

Die Gase werden zunächst in Staubkammern elektrisch grob entstaubt und anschließend in Türmen im Gegenstrom mit verdünnter Schwefelsäure gekühlt und von weiteren Verunreinigungen befreit.
Verbliebene Staubreste entfernt man zusammen mit Flüssigkeitströpfchen in elektrischen Gasreinigungsanlagen (Abb. 106). Der Aufbau eines **Elektrofilters** ist in Abbildung 107 schematisch dargestellt. Die Gasreinigung erfolgt in diesem Filter bei einer Gleichspannung von 40000 bis 50000 Volt. Die im Filter enthaltenen Stahldrähte werden **Sprühkatoden** genannt, weil sie Elektronen abgeben; die Bleiplatten sind die **Niederschlagselektroden**.

● *Erklären Sie mit Hilfe Ihres Wissens aus dem Physikunterricht die Entstaubung im Elektrofilter!*

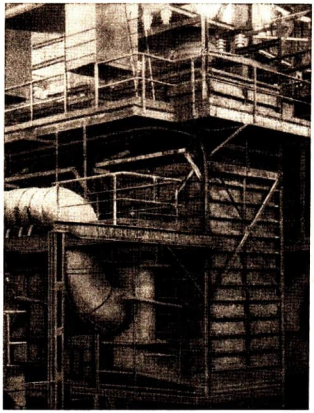


Abb. 106 Elektrofilter im VEB Farbenfabrik Wolfen

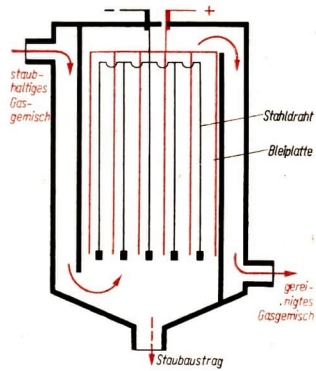


Abb. 107 Elektrofilter

Die elektrische Gasreinigung läßt sich schematisch wie folgt zeigen:

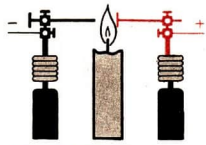


Abb. 108 Elektrische Gasreinigung

93

Zwei Nägel werden an hochgespannten Gleichstrom angeschlossen und, wie in Abbildung 108 dargestellt, in die Flamme einer Kerze gehalten.
Wo schlägt sich der Ruß nieder?
Warum wird die Katode mit der Nagelspitze, die Anode mit dem Nagelkopf in die Flamme gehalten?

Das Synthesegas wird nun in Trockentürmen im Gegenstrom mit konzentrierter Schwefelsäure getrocknet.

Das Synthesegas für die Herstellung von Schwefelsäure nach dem Kontaktverfahren wird gekühlt, gewaschen, elektrisch gereinigt und dann getrocknet.

3. Kontaktverfahren und die Umsetzung zur Schwefelsäure. Das mit Luft angereicherte Synthesegas wird durch Gebläse in die **Kontaktanlage** geleitet (Abb. 110). Im **Kontaktofen** (Abb. 109) soll eine möglichst große Gasmenge bei gleichbleibender Temperatur den Katalysator längere Zeit berühren.

Wie wird das im Kontaktofen erreicht? Verwenden Sie zur Erklärung Abbildung 109!

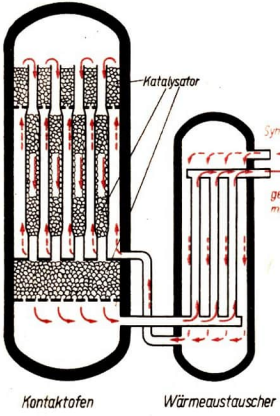


Abb. 109 Kontaktofen mit Wärmeaustauscher

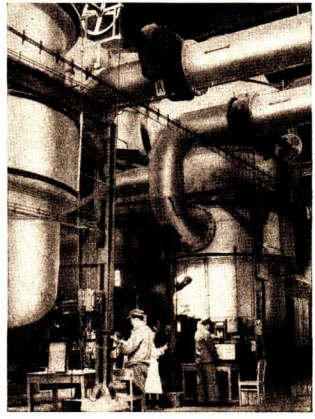


Abb. 110 Kontaktanlage im VEB Bergbau- und Hüttenkombinat „Albert Funk", Freiberg

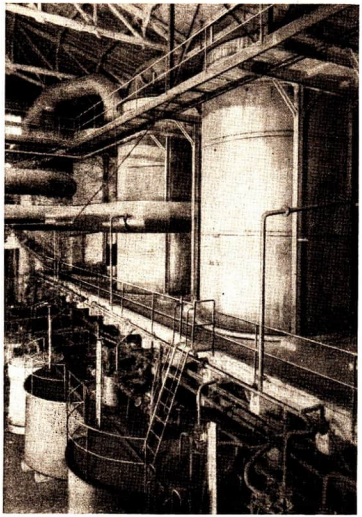


Abb. 111 Absorptionstürme im VEB Chemiefaserwerk Schwarza „Wilhelm Pieck"

Die Umsetzung des Synthesegases erfolgt vor allem in den Kontaktrohren, die sich dabei erwärmen. Sie werden durch neu in den Ofen tretendes Synthesegas gekühlt, das sich dabei erwärmt. Das bereits teilweise zum Schwefeltrioxid umgesetzte Gas tritt noch einmal durch eine Kontaktschicht und gelangt dann in den Wärmeaustauscher, in dem es sich von 420 °C auf 180 bis 200 °C abkühlt und zugleich das neue Synthesegas vorwärmt. Im Kontaktofen und Wärmeaustauscher nutzt man das Gegenstromprinzip aus.

● *Verfolgen Sie den Weg des Synthesegases im Wärmeaustauscher und im Kontaktofen! An welchen Stellen findet Wärmeaustausch statt? Welche Rolle spielt der Wärmeaustausch für die Ausbeute an Schwefeltrioxid?*

Vergleichen Sie den Kontaktofen zur Schwefeltrioxidsynthese mit dem bei der Ammoniaksynthese!

Das in der Kontaktanlage entstandene Gasgemisch enthält neben Schwefeltrioxid und Stickstoff noch geringe Mengen Schwefeldioxid und Sauerstoff. Es wird in Absorptionstürme (Füllkörperkolonnen) geleitet (Abb. 111). Sie sind mit säurefester Ausmauerung versehen und enthalten Füllkörper aus Hartporzellan oder Steingut. In den Kolonnen strömt das Schwefeltrioxid von unten nach oben und wird mit Schwefelsäure berieselt.

● *Was geschieht, wenn Schwefeltrioxid mit konzentrierter Schwefelsäure zusammenkommt?*

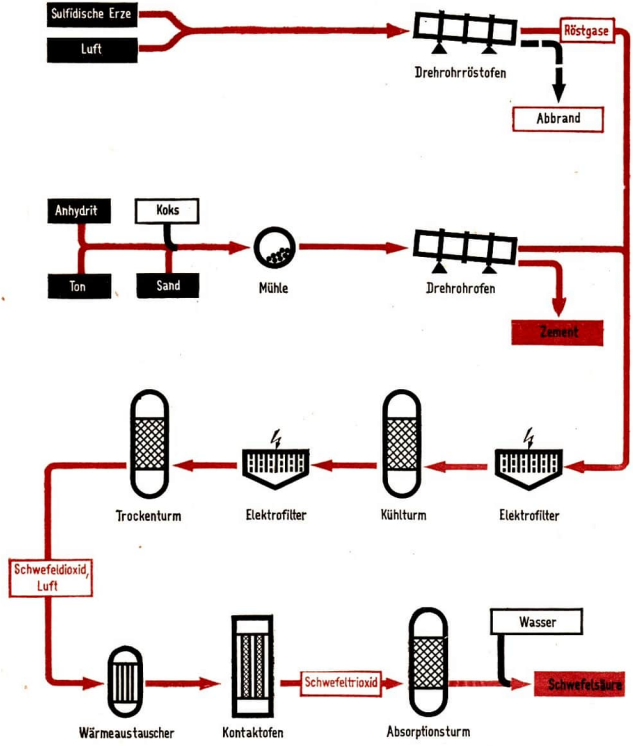
Durch gesteuerten Zulauf von Wasser wird dann konzentrierte Schwefelsäure gebildet. Da hierbei Erwärmung auftritt, wird abschließend gekühlt.
Die Abbildung 112 gibt einen Gesamtüberblick über das Schwefelsäure-Kontaktverfahren. Wir erkennen, daß es zu den kontinuierlichen Verfahren gehört.

▶ **Im Kontaktofen wird Schwefeldioxid mit Sauerstoff aus der Luft im Überschuß katalytisch zu Schwefeltrioxid oxydiert. Schwefeltrioxid wird in konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Der Lösung setzt man Wasser zu und erhält konzentrierte Schwefelsäure.**

Abb. 112

Herstellung von Schwefelsäure nach dem Kontaktverfahren

Fließbild



Volkswirtschaftliche Bedeutung der Schwefelsäure in der Deutschen Demokratischen Republik

Nach der Zerschlagung des deutschen Faschismus im zweiten Weltkrieg befanden sich nur 20% der deutschen Schwefelsäurebetriebe auf dem Territorium der heutigen Deutschen Demokratischen Republik. Diese Betriebe waren durch Kriegseinwirkungen weitgehend zerstört oder beschädigt, die erhalten gebliebenen Anlagen waren veraltet und reparaturbedürftig. Mit Unterstützung der damaligen sowjetischen Militärverwaltung begann der Wiederaufbau der Schwefelsäureindustrie. Diesem Zweig der chemischen Produktion galt auch in den darauf folgenden Jahren des planmäßigen wirtschaftlichen Aufbaues in der Deutschen Demokratischen Republik die besondere Aufmerksamkeit unserer Regierung.

Die Produktion vieler Erzeugnisse für Industrie, Landwirtschaft und den persönlichen Bedarf ist auch von dem Stand der Schwefelsäureproduktion abhängig. Schwefelsäure gehört zu den wichtigsten anorganischen Grundchemikalien. Sie wird zur Herstellung von Superphosphat, Viskosefasern und -seide, Arzneimitteln, Schädlingsbekämpfungsmitteln und vielen weiteren Produkten gebraucht. Schwefelsäure verwendet man in der Metallurgie, um zum Beispiel Zink oder Uran aus Erzen herauszulösen. Bei elektrochemischen Verfahren dient verdünnte Schwefelsäure zum Ansäuern der Elektrolytbäder. Ferner wird sie in Bleiakkumulatoren verwendet.

● *Zeichnen Sie eine Übersicht über die Verwendung von Schwefelsäure!*

Der am Ende des Zweijahrplanes unter großen Anstrengungen der Arbeiter, Techniker und Ingenieure erreichte Stand der Produktion an Schwefelsäure (Abb. 113) genügte bei weitem nicht, den zu erwartenden Bedarf unserer Volkswirtschaft zu decken. Die Schwefelsäureindustrie konnte in den Jahren 1950 bis 1955 nur dann

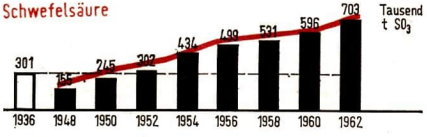


Abb. 113 Entwicklung der Schwefelsäureproduktion in der Deutschen Demokratischen Republik

einen wesentlichen Beitrag zur Steigerung des Lebensstandards in der Deutschen Demokratischen Republik leisten, wenn die Kapazitäten erweitert wurden und dabei die Produktion von Schwefelsäure auf der Grundlage einheimischer Rohstoffe aufgenommen wurde. Als besonders geeignet hat sich Anhydrit erwiesen. Im **VEB Farbenfabrik Wolfen** entstand eine Anlage, in der Schwefeldioxid nach dem Müller-Kühne-Verfahren hergestellt und nach dem Kontaktverfahren zu Schwefeltrioxid umgesetzt wird. Der VEB Farbenfabrik Wolfen erzeugte dann rund 30% der Schwefelsäure in unserer Republik. Er hatte großen Anteil daran, daß bei uns die Produktion von Schwefelsäure 1955 gegenüber 1950 nahezu doppelt so hoch lag (Abb. 113).

Der Bedarf an chemischen Produkten, deren Herstellung in vielen Fällen von der Schwefelsäure abhängig ist, wächst in allen sozialistischen Ländern stark an. Im

Rahmen der engen wirtschaftlichen Zusammenarbeit der sozialistischen Länder kommt der weiteren Entwicklung auch unserer chemischen Industrie große Bedeutung zu. Ferner ist die Erfüllung der Planaufgaben in vielen Chemiebetrieben und anderen Zweigen der Volkswirtschaft mit der Schwefelsäureproduktion verbunden.

● *Geben Sie dafür eine Erklärung!*

Unsere Regierung beschloß daher den Bau der größten und modernsten Gips-Schwefelsäure-Fabrik der Erde im **VEB Chemiewerk Coswig**. Bei der Verwirklichung des Bauvorhabens wurden die Erkenntnisse, die man in der Anlage im VEB Farbenfabrik Wolfen gewonnen hatte, genutzt und mit den modernsten Methoden der Steuer- und Regelungstechnik verbunden. Nur wenige Arbeiter sind für die Bedienung der riesigen, über 80 m langen Drehrohröfen nötig. Am 15. Jahrestag der Befreiung, am 8. Mai 1960, nahm die erste Baustufe die Produktion auf. Seitdem wurden im VEB Chemiewerk Coswig weitere Teile der Gips-Schwefelsäure-Fabrik in Betrieb genommen. Der VEB Chemiewerk Coswig hat gegenwärtig unter den anderen Betrieben den größten Anteil an der Schwefelsäureproduktion unserer Republik. An

Tabelle 36
Wichtige Betriebe der Schwefelsäureindustrie in der Deutschen Demokratischen Republik

Betrieb	Verfahren	Ausgangsstoffe
VEB Chemiewerk Coswig	Kontaktverfahren	Anhydrit, Pyrit
VEB Farbenfabrik Wolfen	Kontaktverfahren	Anhydrit, Pyrit
VEB Chemiewerk Nünchritz	Kontaktverfahren	Pyrit
VEB Fahlberg-List, Magdeburg	Kontakt- und Bleikammerverfahren	Pyrit
VEB Mansfeld Kombinat „Wilhelm Pieck“	Kontaktverfahren	Kupferkies
VEB Bergbau- und Hüttenkombinat „Albert Funk“, Freiberg	Kontaktverfahren	Pyrit, Zinkblende
VEB Chemiefaserwerk Schwarza „Wilhelm Pieck“	Kontaktverfahren	Pyrit
VEB Chemiefaserwerk „Friedrich Engels“ Premnitz	Kontaktverfahren	Pyrit
VEB Chemische Fabrik Heinrichshall	Bleikammerverfahren	Pyrit
VEB Chemiewerk „Friedlieb Ferdinand Runge“ Oranienburg	Turmverfahren	Pyrit
VEB Schwefelsäure- und Superphosphatwerk Salzwedel	Turmverfahren	Pyrit

der Steigerung der Schwefelsäureproduktion sind auch die Betriebe beteiligt, die Schwefelsäure auf der Grundlage sulfidischer Erze herstellen. Zu ihnen gehört der **VEB Bergbau- und Hüttenkombinat „Albert Funk" Freiberg**, der eine neuerbaute, moderne Schwefelsäurefabrik besitzt, die aus Zinkblende und Pyrit hergestelltes Schwefeldioxid verarbeitet. Einige Betriebe stellen Schwefelsäure nach dem Bleikammer- oder dem Turmverfahren her.Diese Schwefelsäure wird vor allem zur Herstellung von Superphosphat verwendet. Tabelle 36 gibt einen Überblick über die wichtigsten Schwefelsäurebetriebe unserer Republik.
Heute wird die Schwefelsäure bei uns vor allem auf der Grundlage einheimischer Rohstoffe hergestellt. Dadurch kann der Bedarf unserer chemischen Industrie an Schwefelsäure schnell gedeckt werden. Unsere Schwefelsäureindustrie leistet damit einen Beitrag, die wirtschaftliche Entwicklung unserer Republik und in anderen sozialistischen Ländern maximal zu beschleunigen.

Sulfate

1. Vorkommen und Darstellung. In den Salzlagerstätten kommen neben anderen Sulfaten Natrium-, Kalium- und Magnesiumsulfat vor. Kalziumsulfat $CaSO_4$ wird als Gips und Anhydrit gefunden. Letzterer wird zum Beispiel am Kohnstein bei Niedersachswerfen im Harz im Tagebau abgebaut.
Schwefelsäure bildet, da sie in zwei Stufen dissoziiert, **Sulfate** und **Hydrogensulfate**.

- *Geben Sie die Gleichungen zur Bildung von Kaliumhydrogensulfat und Kaliumsulfat an!*

In den Sulfaten sind das Sulfation SO_4^{2-} und Metallionen enthalten.

- *Geben Sie die chemischen Gleichungen für verschiedene Möglichkeiten zur Darstellung von Magnesiumsulfat und Kupfersulfat an!*
  Wie lauten die entsprechenden allgemeinen Gleichungen für die Salzbildung?
  Führen Sie die Versuche S 32 und S 33 durch!

In der Industrie stellt man bestimmte Sulfate her, indem man andere Sulfate, die das Anion liefern, mit Salzen, die das gewünschte Kation enthalten, reagieren läßt. Diese Methode hat große volkswirtschaftliche Bedeutung.

- *Geben Sie die Gleichung für die Herstellung von Ammoniumsulfat an!*
  Berechnen Sie, wieviel Tonnen Schwefelsäure die Herstellung der rund 841000 t Ammonsulfat, die unsere Republik 1960 produzierte, erfordert hätte!
  Vergleichen Sie diese Zahl mit der Schwefelsäuremenge, die 1960 in unserer Republik hergestellt wurde.

▶ **Sulfate kommen in der Natur zum Beispiel in Salzlagerstätten vor. Sulfate können entsprechend den allgemeinen Gleichungen für die Salzbildung dargestellt werden.**

2. Eigenschaften und Nachweis. Die Kristalle mehrerer Sulfate enthalten bestimmte Mengen Wasser gebunden, das man als **Kristallwasser** bezeichnet.

94



Gipskristalle werden in einem mit der Mündung leicht nach unten geneigtem Reagenzglas erwärmt. Kleine Kupfersulfatkristalle werden in der gleichen Weise erhitzt.

Was ist an den kälteren Teilen der Reagenzgläser zu beobachten?

Nach dem Erwärmen und Abkühlen gibt man in die Reagenzgläser einige Tropfen Wasser.

Welche Veränderungen stellen Sie an den beiden Stoffen fest?

Gips gibt beim Erwärmen einen Teil des in ihm enthaltenen Wassers ab. Bei Wasserzugabe verfestigt sich das teilweise entwässerte Kalziumsulfat. Jedes Molekül Kalziumsulfat nimmt dabei zwei Moleküle Kristallwasser auf. Der Gehalt an Kristallwasser wird in Salzen in der Formel angegeben. Gips hat die Formel $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (lesen Sie: Kalziumsulfat mit zwei Molekülen Kristallwasser). Aus Lösungen kristallisiertes **Kupfersulfat** hat die Zusammensetzung $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Es besitzt blaue Farbe. Das wasserfreie Salz ist ein weißes Pulver, das unter Erwärmen leicht Wasser aufnimmt. Entwässertes Kupfersulfat kann zum Nachweis geringer Mengen Wasser benutzt werden.

● *Beachten Sie die Ergebnisse von Versuch S 34 b) bis d)!*

Einige Sulfate unterscheiden sich stark in ihrer Löslichkeit.

95



Je 1 g Kupfersulfat, Kalziumsulfat und Bariumsulfat werden in Reagenzgläsern mit je 5 ml Wasser übergossen und geschüttelt.

Gesättigte Lösungen von Kupfersulfat $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, Kalziumsulfat $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ und Bariumsulfat $BaSO_4$ haben bei 20 °C einen Prozentgehalt von 17,2; 0,204 beziehungsweise $2{,}3 \cdot 10^{-4}$.

● *Beurteilen Sie die Löslichkeit dieser drei Sulfate in Wasser!*

Bariumsulfat ist in Wasser, Säuren und Laugen praktisch unlöslich. Es ist zu beachten, daß Bariumionen auch mit einigen anderen Anionen in Wasser schwerlösliche Verbindungen bilden, die aber in Säuren löslich sind. Beim Nachweis von Sulfationen ist es deshalb notwendig, die Lösung, die Bariumionen enthält, anzusäuern. Meistens arbeitet man mit Bariumchloridlösung und säuert mit Salzsäure an.

96



Zu verdünnter Schwefelsäure, Kupfersulfat-, Kalziumsulfat- und Natriumkarbonatlösung werden einige Tropfen Bariumchloridlösung gegeben. Anschließend ist mit Salzsäure anzusäuern.

● *Erklären Sie die Vorgänge! Schreiben Sie die Ionengleichungen für diese Vorgänge auf!*

Bariumionen verbinden sich mit Sulfat- und Karbonationen. Es tritt dabei eine weiße Fällung auf. Bariumkarbonat löst sich im Unterschied zu Bariumsulfat in verdünnter Salzsäure.

▶ **Sulfationen werden mit Bariumionen nachgewiesen, mit denen sie das in Säure unlösliche weiße Bariumsulfat bilden.**

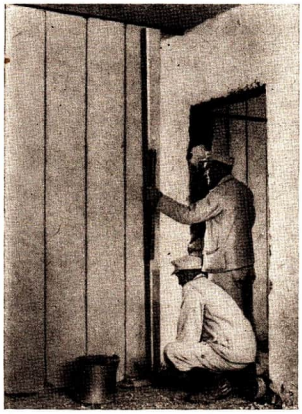


Abb. 114 Verwendung von Gipsbauplatten im Wohnungsbau

3. Verwendung. Gips $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ wird in der Industrie durch Erhitzen teilweise entwässert. Man erhält dann **gebrannten Gips** $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$. Er wird vor allem im Bauwesen verwendet (Abb. 114). Aus ihm werden unter Zusatz von Füllstoffen, wie Sägemehl und Holzwolle, Gipsbauplatten hergestellt.

- *Erkundigen Sie sich auf einer Baustelle, welche Vorteile die Verwendung von Gipsbauplatten im Wohnungsbau mit sich bringt!*

Gips wird zum Einsetzen von Dübeln, zum Verschließen von Löchern und zum Beseitigen von Unebenheiten der Wände benutzt. Ferner braucht man gebrannten Gips für die Herstellung von Formen in der keramischen Industrie, zum Anfertigen von Abdrücken und für Gipsverbände.

Tabelle 37 Einige wichtige Sulfate

Sulfat	Chemische Zusammensetzung	Verwendung
Anhydrit	$CaSO_4$	Erzeugung von Schwefeldioxid, Zement und Ammoniumsulfat
gebrannter Gips	$CaSO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$	in der Bauindustrie, für keramische Formen und Abdrücke
Kieserit	$MgSO_4 \cdot H_2O$	Bestandteil mancher Düngemittel
Kupfersulfat	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	als Kontrastmittel beim Anreißen, als Schädlingsbekämpfungsmittel
Eisen(II)-sulfat	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	in der Färberei, Gerberei, als Holzimprägnierungsmittel
Ammoniumsulfat	$(NH_4)_2SO_4$	als Stickstoffdüngemittel
Kaliumsulfat	K_2SO_4	als Kalidüngemittel
Natriumsulfat	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	für die Glas- und Waschmittelindustrie

- *Nennen Sie chemisch-technische Verfahren, bei denen Anhydrit als Ausgangsstoff verwendet wird! Erklären Sie, weshalb Anhydrit für unsere Volkswirtschaft große Bedeutung hat!*

Kupfersulfat wird unter anderem bei der Metallbearbeitung verwendet.

- *Wozu dient es dabei?*

Wichtige Verwendungszwecke einiger Sulfate sind in Tabelle 37 zusammengestellt.

Katalyse

Katalytische Reaktionen lernten wir bereits bei einigen chemisch-technischen Prozessen kennen. Wir beschäftigen uns jetzt zusammenfassend und genauer mit Katalysen.

1. Wirkungsweise eines Katalysators. Die Reaktionsgeschwindigkeit kann durch geeignete Katalysatoren erhöht (positiver Katalysator) oder herabgesetzt werden (negativer Katalysator). Bei Gleichgewichtsreaktion steigert oder verringert ein Katalysator die Geschwindigkeit der Hin- und Rückreaktion gleichermaßen, so daß ein Gleichgewichtszustand durch Katalysatoren nicht verändert werden kann. Katalysatoren verbrauchen sich bei chemischen Reaktionen nicht.
Jede chemische Reaktion wird ausgelöst, wenn eine bestimmte Energie vorhanden ist. So benötigt man zum Entzünden eines brennbaren Stoffes eine bestimmte Entzündungstemperatur. Man muß diesem Stoff so lange Wärmeenergie zuführen, bis die Entzündungstemperatur erreicht ist und er unter Energieabgabe verbrennt. Die abgegebene Energiemenge ist bei einer Verbrennung, die stark exotherm verläuft, viel größer als die zur Auslösung der Reaktion benötigte. Letztere bezeichnet man als **Aktivierungsenergie**. Positive Katalysatoren setzen die Aktivierungsenergie herab.

- *Erklären Sie die Wirkung positiver Katalysatoren auf die Reaktionsgeschwindigkeit!*

Die Reaktionswärme einer Reaktion wird durch den Katalysator nicht beeinflußt (Abb. 115).

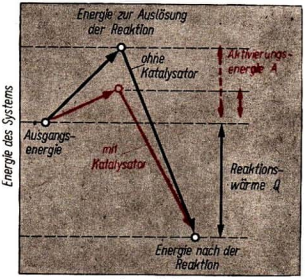


Abb. 115 Exotherme Reaktion und Katalyse

Katalysatoren verändern die zur Auslösung einer Reaktion benötigte Aktivierungsenergie. Sie verändern ein chemisches Gleichgewicht nicht und verbrauchen sich bei der chemischen Reaktion nicht.

2. Heterogene und homogene Katalyse. Bei der **heterogenen Katalyse** sind Katalysator und reagierende Stoffe durch Grenzflächen getrennt.

● *Nennen Sie Beispiele für die heterogene Katalyse!*

Homogene Katalyse liegt vor, wenn der Katalysator und die reagierenden Stoffe innig vermischt sind und zwischen ihnen Grenzflächen fehlen.

97

Ein Erlenmeyerkolben wird innen mit Wasser benetzt. Danach hängt man in den Kolben ein mit Salpetersäure getränktes Stück Filterpapier und läßt in diesem Raum Schwefeldioxid und Sauerstoff miteinander reagieren (Abb. 116).
Nach einiger Zeit gibt man einige Tropfen mit Salzsäure angesäuerte Bariumchloridlösung in den Kolben und schüttelt.

● *Welche Vorgänge spielen sich im Kolben in einem heterogenen, welche in einem homogenen System ab?*

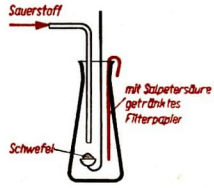


Abb. 116 Oxydation von Schwefeldioxid (homogene Katalyse)

Salpetersäure zerfällt unter Abspaltung von Stickstoffdioxid NO_2, das bei der Oxydation des Schwefeldioxids als Katalysator wirkt:

$$2\,SO_2 + O_2 \overset{NO_2}{\rightleftharpoons} 2\,SO_3.$$

Schwefeltrioxid bildet bei Versuch 97 mit den Wassertropfen Schwefelsäure, die durch den weißen Niederschlag mit Bariumchloridlösung erkannt wird (s. Seite 177). Diese homogene Katalyse nutzt man technisch beim **Bleikammerverfahren** beziehungsweise beim **Turmverfahren** zur Herstellung von Schwefelsäure geringerer Konzentration.

Bei der heterogenen Katalyse sind die sich umsetzenden Stoffe und der Katalysator durch Grenzflächen getrennt, bei der homogenen Katalyse liegen keine Grenzflächen vor.

3. Katalysatorengifte. Katalysatoren können durch geringe Verunreinigungen der an der Reaktion beteiligten Stoffe unwirksam oder in ihrer Wirkung stark herabgesetzt werden. Bei der Herstellung der Schwefelsäure zum Beispiel sind Arsenverbindungen starke Katalysatorengifte. Die Reinigung der Ausgangsstoffe von Katalysatorengiften ist bei katalytischen Vorgängen eine wesentliche Voraussetzung für die großtechnische Anwendung des Verfahrens. Die Wirtschaftlichkeit technischer Katalysen wird durch einen hohen Reinheitsgrad der Ausgangsstoffe erhöht.

Katalysatorengifte müssen aus den Ausgangsstoffen für technische Katalysen weitgehend entfernt werden.

Oxydationsstufen des Schwefels

Ausgehend von der Elektronenbesetzung der M-Schale beim Schwefelatom kann gesagt werden, daß Schwefel unterschiedliche Oxydationsstufen erhalten kann. Im Schwefelwasserstoff, im elementaren Zustand und in den Oxiden zum Beispiel tritt Schwefel in verschiedenen Oxydationsstufen auf.

● *Geben Sie die jeweilige Oxydationsstufe des Schwefels in den genannten Stoffen an! Nennen Sie weitere Stoffe, in denen Schwefel in den von Ihnen angegebenen Oxydationsstufen auftritt!*

Bei chemischen Vorgängen kann sich die Oxydationsstufe des Schwefels ändern. Schwefel wird dabei oxydiert beziehungsweise reduziert.

98

Schwefelwasserstoff wird durch eine wäßrige Schwefeldioxidlösung geleitet.
Was können Sie beobachten?

Bei Versuch 98 setzt sich fein verteilter Schwefel ab. Die dem Vorgang entsprechende Gleichung lautet unter Angabe der Oxydationsstufen des Schwefels:

$$\overset{-2}{2\,H_2S} + \overset{+4}{SO_2} \rightarrow 2\,H_2O + 3\overset{\pm 0}{S}.$$

● *Erklären Sie diese Reaktion als Redoxvorgang!*

Auf dieser Reaktion beruht ein Verfahren zur großtechnischen Gewinnung des Schwefels aus schwefelwasserstoffhaltigen Gasen, das auch in unserer Republik verbreitet angewendet wird. Die beiden Gase werden an einem Katalysator zu Wasserdampf und Schwefel umgesetzt.

● *Nennen Sie weitere Beispiele für Redoxvorgänge, bei denen sich die Oxydationsstufe −2 des Schwefels verändert!*

99

Zu wäßriger Jodlösung wird tropfenweise Natriumsulfitlösung gegeben.

Jodlösung wird bei Zugabe von Sulfitionen entfärbt, weil sie Jod zu Jodidionen reduzieren, während sie zu Sulfationen oxydiert werden.

$$\overset{+4}{SO_3^{2-}} + H_2O \rightarrow \overset{+6}{SO_4^{2-}} + 2\,H^+ + 2\,e^-,$$

$$\overset{\pm 0}{J_2} + 2\,e^- \rightarrow 2\,\overset{-1}{J^-},$$

$$\overset{+4}{SO_3^{2-}} + \overset{\pm 0}{J_2} + H_2O \rightarrow \overset{+6}{SO_4^{2-}} + 2\,\overset{-1}{J^-} + 2\,H^+.$$

100

Zu einer Sulfitlösung wird Wasserstoffperoxidlösung gegeben. Anschließend wird auf Sulfationen geprüft.

- *Geben Sie die Gleichungen für diese Vorgänge an!*
  Suchen Sie Beispiele für Reaktionen, bei denen die Oxydationsstufe des Schwefels +4 in die Oxydationsstufe +6 umgewandelt wird!

Konzentrierte Schwefelsäure wirkt auf Nichtmetalle oxydierend.

101

Feingepulverter Schwefel oder ein Stück gekörnter Aktivkohle werden in konzentrierte Schwefelsäure gegeben und erhitzt.

- *Welche Gase können entstehen?*

Schwefelsäure wirkt als Oxydationsmittel und oxydiert Schwefel oder Kohlenstoff zu Oxiden:

$$\overset{\pm 0}{S} + 2\,H_2\overset{+6}{S}O_4 \rightarrow 2\,H_2O + 3\,\overset{+4}{S}O_2,$$

$$\overset{\pm 0}{C} + 2\,H_2\overset{+6}{S}O_4 \rightarrow 2\,H_2O + 2\,\overset{+4}{S}O_2 + \overset{+4}{C}O_2.$$

- *Erklären Sie, weshalb diese Reaktionen Redoxvorgänge sind!*
  Nennen Sie weitere Beispiele für Redoxvorgänge, bei denen sich die Oxydationsstufe des Schwefels von +6 nach +4 ändert!

Schwefelsäure ist bei Redoxvorgängen Oxydationsmittel, Schwefelwasserstoff Reduktionsmittel. Die Verbindungen, in denen Schwefel mit der Oxydationsstufe +4 auftritt, können je nach den Bedingungen oxydierend oder reduzierend wirken, wobei das Reduktionsvermögen stärker ausgeprägt ist.

Schwefel tritt mit den Oxydationsstufen −2 auf. Schwefelwasserstoff wirkt reduzierend, Schwefelsäure oxydierend; dagegen kann die schweflige Säure vorwiegend reduzierend wirken, aber auch als Oxydationsmittel reagieren.

Selen und Tellur

Selen ist in Spuren in sulfidischen Erzen anzutreffen. Das seltenere **Tellur** kommt elementar und in Verbindungen vor. Beide Elemente gehören zu den Halbmetallen. Selen tritt in mehreren Modifikationen auf. Die wichtigsten sind eine graue, metallähnliche und eine rote, nichtmetallische Modifikation. Graues Selen sublimiert beim Erhitzen. Dabei entsteht die rote Modifikation. Tellur kommt ebenfalls in zwei Modifikationen vor, als silberglänzendes, metallisches und als braunes, nichtmetallisches Tellur. Die metallischen Modifikationen beider Elemente leiten im geringen Maße den

elektrischen Strom. Die elektrische Leitfähigkeit des grauen Selens steigt bei Lichteinwirkung an.
Selen hat in der Elektro- und Fototechnik Bedeutung erlangt. Es wird zum Beispiel in fotografischen Belichtungsmessern verwendet und dient zur Herstellung von Selen-Trockengleichrichtern, die Wechselspannung in Gleichspannung umwandeln.
Selen und Tellur besitzen gegenüber Wasserstoff und Sauerstoff die gleichen Wertigkeiten, die auch bei Schwefel anzutreffen sind.

● *Geben Sie dafür eine Erklärung!*

Selen verbindet sich mit Wasserstoff zu **Selenwasserstoff H_2Se**. Die Reaktion setzt jedoch bei höheren Temperaturen als die Bildung des Schwefelwasserstoffs aus den Elementen ein.
Selen verbrennt an der Luft mit blauer Flamme. Dabei entsteht ein weißer Rauch von **Selendioxid SeO_2**, das mit Wasser **selenige Säure H_2SeO_3** bildet:

$$SeO_2 + H_2O \rightarrow H_2SeO_3.$$

Selendioxid kann mit starken Oxydationsmitteln zu **Selentrioxid SeO_3**, dem Anhydrid der Selensäure H_2SeO_4, oxydiert werden.

● *Vergleichen Sie Selen und Tellur mit Schwefel!*
Welche Gruppeneigenschaften der Chalkogene treffen Sie bei den Elementen Selen und Tellur an?

Wiederholungsfragen und Aufgaben

1. Stellen Sie eine tabellarische Übersicht über Elemente zusammen, die in verschiedenen Modifikationen auftreten (Name des Elementes, Bezeichnung und Merkmal der Modifikation)!
2. Kennzeichnen Sie an Hand von Beispielen die wirtschaftliche Bedeutung des Schwefels!
3. Stellen Sie eine Tabelle über in der Natur vorkommende Schwefelverbindungen zusammen (Name, chemische Zusammensetzung, Vorkommen, Verwendung unter Beachtung der chemischen Reaktionsgleichungen)!
4. Geben Sie die chemischen Gleichungen für Möglichkeiten zur Darstellung von Schwefel aus Schwefelwasserstoff an! Beachten Sie dabei die Oxydationsstufen des Schwefels!
5. Vergleichen Sie Schwefelwasserstoff und Wasser!
6. Welche Möglichkeiten zur Darstellung von Zinksulfid kennen Sie? Geben Sie die zugehörigen Reaktionsgleichungen an! Beachten Sie die Oxydationsstufen des Schwefels!
7. Vergleichen Sie die Eigenschaften der Schwefelsäure mit denen anderer Ihnen bekannter Säuren!
8. Nennen Sie Möglichkeiten für die Darstellung von Schwefeldioxid! Geben Sie die zugehörigen Reaktionsgleichungen an!
9. Welche Gesichtspunkte sind zu beachten, damit Schwefelsäure in der Industrie wirtschaftlich hergestellt werden kann?
10. Stellen Sie eine Übersicht über das Kontaktverfahren zur Schwefelsäureherstellung zusammen, in der folgendes berücksichtigt wird: Gliederung des chemisch-technischen Verfahrens, wichtigste Apparaturen und deren Aufgaben, Reaktionsgleichungen!

11. In welcher Weise beachtet man das Massenwirkungsgesetz bei der Herstellung von Schwefelsäure nach dem Kontaktverfahren?
12. Stellen Sie die Ihnen bekannten katalytischen Vorgänge in einer Übersicht zusammen, in der folgende Punkte beachtet sind: Bezeichnung des Verfahrens, Reaktionsgleichung, Katalysator, Einteilung in homogene und heterogene Katalyse!
13. Nennen Sie Apparaturen, in denen zwischen Gasen Wärmeaustausch stattfindet!
14. Welche kontinuierlich arbeitenden chemisch-technischen Verfahren sind Ihnen bekannt?
15. Wie kann man die folgenden Stoffe nachweisen: Schwefelwasserstoff, Schwefelsäure, Natriumsulfat, Kaliumsulfat? Geben Sie dazu, soweit es Ihnen möglich ist, die chemischen Gleichungen in Ionenschreibweise an!
16. Welche Vorsichtsmaßnahmen sind bei Arbeiten mit bestimmten Verbindungen des Schwefels zu beachten? Begründen Sie diese Maßnahmen!
17. Erklären Sie, weshalb es in unserer Republik notwendig war, die Schwefelsäureproduktion schnell zu steigern!
18. Erklären Sie, weshalb die Schwefelsäureindustrie auch für Sie wichtig ist!
19. Charakterisieren Sie die wirtschaftliche Bedeutung der in unserer Republik geförderten sulfidischen Erze und Sulfatmineralien!

9. KAPITEL

Anorganisches Praktikum – Schülerversuche

In den vergangenen Jahren haben Sie sich Grundkenntnisse aus der anorganischen Chemie angeeignet. Sie erkannten dabei auch durch den Fachunterricht und Ihre Tätigkeit in der sozialistischen Produktion die große Bedeutung der Chemie für unser gesamtes wirtschaftliches und gesellschaftliches Leben. Bei der Durchführung von chemischen Schülerversuchen schulten Sie Ihr Beobachtungsvermögen und erwarben Fähigkeiten, einfache Laboratoriumsgeräte zu handhaben.
Sie sollen jetzt in einem zusammenhängenden Praktikum selbständiger als bisher experimentelle Arbeiten ausführen und dabei Ihre theoretischen Kenntnisse praktisch anwenden. Bei der Lösung der Ihnen im Praktikum übertragenen experimentellen Aufgaben sollten Sie stets den zugehörigen Lehrstoff an Hand der Chemielehrbücher und Ihrer Aufzeichnungen aus den vergangenen Schuljahren wiederholen. Überlegen Sie sich danach, in welcher Weise die jeweilige Aufgabe gelöst werden könnte! Entwickeln Sie möglichst mehrere Versuchsanordnungen zur Lösung der Aufgabe und wählen Sie die zweckmäßigste aus! Entwerfen Sie nach diesen Vorüberlegungen eine Skizze der Apparatur, stellen Sie die benötigten Versuchsgeräte und Chemikalien zusammen und werden Sie sich darüber klar, was Sie der Reihe nach zu tun und zu beobachten haben! Erst dann dürfen Sie mit der praktischen Ausführung des Versuchs beginnen. Über jeden Versuch muß ein Protokoll angefertigt werden. In ihm sollen als Ergebnisse der Vorüberlegungen die chemischen Grundlagen des Versuchs, die benötigten Geräte und Chemikalien, eine Zeichnung der Apparatur und Angaben zur Durchführung enthalten sein. Nach der Ausführung sind die Beobachtungen und die Schlußfolgerungen hinzuzufügen. Schließlich sollten auch an den geeigneten Stellen Hinweise auf die Verbindungen zur Praxis der Produktion und des täglichen Lebens enthalten sein.
Beachten Sie beim Experimentieren stets sorgfältig alle Arbeitsschutzmaßnahmen! Überlegen Sie sich, wie man möglichen Unfällen vorbeugen kann!
Die folgenden Versuchsbeispiele, Hinweise und Aufgaben sollen Ihnen bei der Lösung Ihrer Praktikumsaufgaben eine Hilfe sein.

Präparative Arbeiten

Beim präparativen Arbeiten sollen Sie einfache Stoffe bestimmter Zusammensetzung herstellen. Dabei müssen Sie geeignete Ausgangsstoffe und Herstellungswege auswählen.

1. Darstellung von Säuren. Die Oxide der meisten Nichtmetalle reagieren mit Wasser unter Bildung von Säuren. Diese Nichtmetalloxide werden daher auch als Säureanhydride bezeichnet.

a) Beispiel: Darstellung von Kohlensäure

Literatur:

Chemie, ein Lehrbuch für das siebente Schuljahr, Seite 99 bis 105; Anorganische Chemie Teil 1 (8. Klasse), Seite 11 bis 15, Seite 20 bis 21.

Chemische Grundlagen:

Kohlensäure entsteht durch Umsetzung von Kohlendioxid mit Wasser:

$$CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3 .$$

Kohlensäure färbt Lackmuspapier rot. Karbonationen ergeben mit Kalziumionen (z. B. im Kalkwasser) einen weißen Niederschlag:

$$CO_3^{2-} + Ca^{2+} \rightarrow CaCO_3\downarrow .$$

Das Kohlendioxid kann auf verschiedenen Wegen dargestellt werden:

a) Verbrennen von Kohlenstoff:

$$C + O_2 \rightarrow CO_2 .$$

b) Verdrängungsreaktionen aus Karbonaten beziehungsweise Hydrogenkarbonaten, zum Beispiel:

$$CaCO_3 + 2\,HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2\uparrow .$$

c) Erhitzen bestimmter Karbonate oder Hydrogenkarbonate, zum Beispiel:

$$MgCO_3 \rightarrow MgO + CO_2\uparrow .$$

Im folgenden werden Beispiele für diese drei Wege zur Darstellung von Kohlendioxid angegeben.

Durchführung:

Verbrennung von Kohlenstoff

Reagenzglas (16 mm × 160 mm) mit Seitenrohr und passendem durchbohrten Stopfen, 2 kleine Reagenzgläser (12 mm × 120 mm), 2 rechtwinklig gebogene Glasrohre, Schlauchstücke, Gummigebläse, Brenner, Spatel, Reagenzglashalter.
Aktivkohle oder Holzkohlestückchen, destilliertes Wasser, Lackmuspapier, frisch zubereitetes Kalkwasser.

Wir geben eine Spatelspitze Aktivkohle oder Holzkohlestückchen in das Reagenzglas mit Seitenrohr, füllen in das andere Reagenzglas einige Milliliter destilliertes Wasser und setzen die Apparatur nach Abbildung 117 zusammen. Dann erhitzen wir die Aktivkohle bis zum Glühen, nehmen den Brenner fort und blasen mit dem Gummigebläse Luft durch



Abb. 117 Verbrennung von Kohlenstoff und Darstellung von Kohlensäure

die Apparatur. Nach wenigen Minuten unterbrechen wir den Versuch und prüfen das Wasser mit Lackmuspapier und mit einigen Millilitern Kalkwasser.

Vorsicht! Die Apparatur wird etwa in der Mitte des Tisches aufgebaut, so daß die Flamme weder Ihren Vordermann noch Sie selbst gefährdet.

Darstellung des Kohlendioxids durch Verdrängungsreaktion

Reagenzglas mit Seitenrohr (100 ml) und passendem durchbohrten Stopfen, kleines Reagenzglas (12 mm × 120 mm), kleiner Tropftrichter, rechtwinklig gebogenes Glasrohr, Schlauchstück.
Marmor, verdünnte Salzsäure, destilliertes Wasser, Lackmuspapier, frisch bereitetes Kalkwasser.

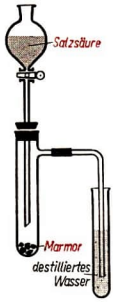


Abb. 118 Umsetzung von Karbonaten mit Säuren und Darstellung von Kohlensäure

Wir beschicken einen kleinen Gasentwickler mit Marmorstückchen und verdünnter Salzsäure, füllen destilliertes Wasser in das Reagenzglas und setzen die Apparatur nach Abbildung 118 zusammen. Dann lassen wir die Salzsäure vorsichtig auf die Marmorstückchen tropfen. Nach etwa einer Minute untersuchen wir die Flüssigkeit mit Lackmuspapier beziehungsweise mit Kalkwasser.

Vorsicht! Es darf keine Säure verspritzt werden! Säurespritzer werden mit viel Wasser abgespült und mit 3%iger Natriumhydrogenkarbonatlösung neutralisiert.

Darstellung des Kohlendioxids durch thermische Zersetzung von Karbonaten

Schwerschmelzbares Reagenzglas (16 mm × 160 mm) mit passendem durchbohrten Stopfen, kleines Reagenzglas (12 mm × 120 mm), Gasableitungsrohr, Brenner, Reagenzglashalter, Spatel.
Magnesiumkarbonat, destilliertes Wasser, Lackmuspapier, Kalkwasser.

Wir geben eine Spatelspitze Magnesiumkarbonat in das schwerschmelzbare Reagenzglas, destilliertes Wasser in das kleine Reagenzglas und setzen die Apparatur nach Abbildung 119 zusammen. Dann erhitzen wir das Magnesiumkarbonat kräftig und prüfen nach einigen Minuten die Lösung mit Lackmuspapier und Kalkwasser.

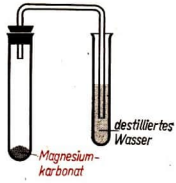


Abb. 119 Thermische Zersetzung von Karbonaten und Darstellung von Kohlensäure

b) Aufgaben

1. Stellen Sie auf drei verschiedene Arten schweflige Säure dar! Wiederholen Sie dazu den Abschnitt über schweflige Säure und Sulfite in diesem Lehrbuch!
2. Stellen Sie Phosphorsäure aus rotem Phosphor her! Wiederholen Sie dazu die Abschnitte über Phosphor, Phosphorpentoxid und Phosphorsäure in diesem Lehrbuch!

3. Stellen Sie Salzsäure aus Kochsalz her! Wiederholen Sie dazu den Abschnitt über die Gruppe der Halogene in diesem Lehrbuch sowie im Lehrbuch Anorganische Chemie Teil 1 (8. Klasse), Seite 144 bis 149!
4. Vergleichen Sie die verschiedenen Möglichkeiten der Säuredarstellung miteinander und arbeiten Sie zwei Gruppen der Darstellung heraus!

2. Darstellung von Hydroxiden. Die Oxide einiger unedler Metalle reagieren mit Wasser unter Bildung von Hydroxiden. Solche Metalloxide werden als Basenanhydride bezeichnet.

a) Beispiel: Darstellung von Kalziumhydroxidlösung (Kalkwasser)

Literatur:

Chemie, ein Lehrbuch für das siebente Schuljahr, Seite 90 bis 98; dieses Lehrbuch (Sachregister benutzen!).

Chemische Grundlagen:

Kalziumoxid setzt sich mit Wasser zu Kalziumhydroxid um:

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 .$$

Die basische Reaktion von Kalziumhydroxidlösung kann mit Lackmus- oder Phenolphthaleinlösung nachgewiesen werden. Kalziumionen können durch Flammenfärbung oder durch Fällung, zum Beispiel mit Karbonationen, erkannt werden.
Das Kalziumoxid läßt sich zum Beispiel auf zwei verschiedenen Wegen darstellen:

1. Verbrennen von Kalzium:

$$2\,Ca + O_2 \rightarrow 2\,CaO$$

und

2. thermische Spaltung von Kalziumkarbonat:

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2\uparrow .$$

Durchführung:

Verbrennen von Kalzium

Tiegelzange, Porzellanschiffchen, Brenner, kleines Becherglas (25 ml), 2 kleine Reagenzgläser (12 mm × 120 mm), Trichter, Rundfilter, Spatel, Schutzbrille.
Kalziumspäne, destilliertes Wasser, Lackmuslösung, Phenolphthaleinlösung, Natriumkarbonat.

Wir geben eine Spatelspitze Kalziumspäne in das Porzellanschiffchen, halten es mittels der Tiegelzange in die Brennerflamme und erhitzen kräftig. Dann füllen wir etwa 20 ml destilliertes Wasser in das Becherglas, lösen das entstandene, abgekühlte Oxid durch Eintauchen des Schiffchens darin auf, prüfen die Temperatur der Lösung, indem wir das Becherglas in die Hand nehmen, und untersuchen die Lösung mit Lackmus- oder Phenolphthaleinlösung. Eine kleine Menge des Reaktionsproduktes wird in ein Reagenzglas filtriert und mit Natriumkarbonatlösung auf Kalziumionen geprüft.

Vorsicht! Schutzbrille tragen! Kalzium kann beim Verbrennen verspritzen. Laugenspritzer auf Haut und Kleidung sind zu vermeiden, da Ätzwirkung eintritt. Laugenspritzer werden mit Wasser abgespült und mit 3%iger Äthansäure (Essigsäure) neutralisiert.

Thermische Zersetzung von Kalziumkarbonat

Die thermische Spaltung von Kalziumkarbonat wird wie die von Magnesiumkarbonat durchgeführt (s. Seite 187). Der Rückstand wird nach dem Abkühlen wie unter a) angegeben untersucht.

b) Aufgaben

1. Stellen Sie Ammoniumhydroxidlösung aus Ammoniak dar. Das Ammoniak soll auf verschiedenen Wegen erhalten werden.
2. Beschreiben Sie einen Weg für die Darstellung der Natronlauge aus metallischem Natrium! Welche Gefahren treten dabei auf?
3. Vergleichen Sie verschiedene Möglichkeiten der Darstellung von Hydroxiden miteinander und arbeiten Sie zwei Gruppen heraus!

3. Darstellung von Salzen. Salze bestehen aus Metallkationen und Säurerestanionen. Zur Darstellung von Salzen haben wir mehrere Wege kennengelernt.

● *Stellen Sie Möglichkeiten für die Salzbildung zusammen!*

a) Beispiel: Darstellung von Kupfer(II)-chlorid aus Kupfer(II)-oxid, quantitativ[1]

Literatur:
Chemie, ein Lehrbuch für das siebente Schuljahr, Seite 106 bis 114.

Chemische Grundlagen:
Kupfer(II)-oxid löst sich in verdünnter Salzsäure unter Bildung von Kupfer(II)-chlorid:

$$CuO + 2\,HCl \rightarrow CuCl_2 + H_2O.$$

Beim Eindampfen entsteht zunächst das grüne Kupfer(II)-chlorid-dihydrat $CuCl_2 \cdot 2\,H_2O$, das beim vorsichtigen Erhitzen auf etwa 150 °C in das wasserfreie, braungelbe Kupfer(II)-chlorid übergeht.

Durchführung:

Kleine Porzellanschale (∅ 5 cm), Meßzylinder (10 ml), Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Brenner, Glasstab, Hornschalenwaage, Wägestücke.
Kupfer(II)-oxid, Salzsäure (etwa 2 n).

Wir wägen die leere Porzellanschale, füllen 1 g Kupfer(II)-oxid[2] ein, geben etwa 8 ml der verdünnten Salzsäure hinzu und erwärmen vorsichtig, bis sich das Kupfer-

[1] Beim Fehlen von Waagen kann der gleiche Versuch auch qualitativ durchgeführt werden.
[2] Das Kupfer(II)-oxid wird vorher bei etwa 100 °C getrocknet.

(II)-oxid gelöst hat. Dann erhitzen wir bis nahe der Siedetemperatur, so daß die Flüssigkeit verdampft, und erwärmen das zurückbleibende grüne Kupfer(II)-chloriddihydrat, bis es hellbraun geworden ist. Nach dem Erkalten wägen wir die Porzellanschale mit Inhalt. Die zu erwartende Menge Kupfer(II)-chlorid ist anschließend zu berechnen. Der gefundene Wert ist mit dem errechneten zu vergleichen; davon ausgehend wird die Ausbeute in Prozenten angegeben.

b) Aufgaben

1. Bestimmen Sie, in welcher der ausgegebenen Lösungen eine Säure, eine Base und Kochsalz enthalten ist!
2. Stellen Sie Zinkchlorid, Magnesiumchlorid und Eisen(II)-sulfat aus den entsprechenden Metallen her!
3. Stellen Sie aus Kalziumhydroxid Kalziumnitrat her!
4. Stellen Sie Ammoniumsulfat mit Hilfe von Schwefelsäure auf drei verschiedene Arten dar!
5. Stellen Sie aus Kupfer(II)-oxid Kupfer(II)-hydroxid dar!
6. Stellen Sie aus einem Gemisch von Kalziumchlorid und Kalziumkarbonat reines Kalziumchlorid dar!
7. Geben Sie die chemischen Gleichungen für verschiedene Möglichkeiten zur Darstellung von Natriumchlorid und Magnesiumsulfat an!
8. Vergleichen Sie die verschiedenen Arten der Salzbildung miteinander und versuchen Sie, auf Grund der Versuche vier Gruppen von Salzbildungsreaktionen zusammenzustellen!

Qualitative analytische Arbeiten

Bei der **qualitativen Analyse** untersuchen wir die Bestandteile eines unbekannten Stoffes mit Hilfe geeigneter Nachweisreaktionen. Bei anorganischen Stoffen werden meistens die in einem solchen Stoff enthaltenen Ionen nachgewiesen. Wir haben bereits viele Nachweisreaktionen im vergangenen Chemieunterricht kennengelernt.

1. Nachweisreaktionen. Führen Sie die folgenden Einzelreaktionen durch und wiederholen Sie dabei jeweils sorgfältig die chemischen Grundlagen nach der angegebenen Literatur!
Für das analytische Arbeiten benötigen Sie folgende Grundausstattung an Geräten und Chemikalien:

Reagenzgläser (12 mm × 120 mm) mit passenden Stopfen, Reagenzglasgestell, Reagenzglashalter, durchbohrte Stopfen, Gasableitungsrohr, 2 kleine Bechergläser (25 ml), 2 kleine Uhrglasschalen, kleiner Glastrichter, Magnesiastäbchen, Pipette mit Gummisauger, kleiner Mörser mit Pistill, Spatel, Kobaltglas, Filtrierpapier, Schutzbrille.
Lackmuspapier, Phenolphthaleinlösung, Methylrotlösung, verdünnte Salzsäure, verdünnte Salpetersäure, verdünnte Schwefelsäure, konzentrierte Schwefelsäure, Perchlorsäure, Silbernitratlösung, Bariumchloridlösung, Kalkwasser, Natronlauge, Ammoniumhydroxidlösung, Ammoniummolybdatlösung, Eisen(II)-sulfat (fest), Ammoniumäthandiatlösung (Ammoniumoxalatlösung), Kaliumthiozyanatlösung.

Vorsicht! Beim Verwenden konzentrierter Säuren Schutzbrille tragen! Haut und Kleidung vor Laugen- und Säurespritzern schützen! Säure- beziehungsweise Laugen-

spritzer werden mit stark verdünnter Natriumhydrogenkarbonatlösung beziehungsweise mit stark verdünnter Äthansäure (Essigsäure) neutralisiert.

a) Nachweis der basischen Reaktion einer Lösung

Literatur:
Chemie, ein Lehrbuch für das siebente Schuljahr, Seite 95; dieses Lehrbuch (Sachregister benutzen!).

Chemische Grundlagen:
Die basische Reaktion einer Lösung wird durch einen Überschuß an Hydroxidionen hervorgerufen. Sie kann mit Indikatoren nachgewiesen werden. Lackmus wird blau, Phenolphthalein rot gefärbt.
Vorsicht! Basische Lösungen ätzen stark; deshalb dürfen sie nicht auf die Haut und auf die Kleidung gelangen. Schutzbrille tragen! Spritzer mit viel Wasser abspülen und mit verdünnter Äthansäure (Essigsäure) neutralisieren!

b) Nachweis von Chloridionen

Literatur:
Anorganische Chemie Teil 1 (8. Klasse), Seite 149 bis 150, Seite 181 bis 182.

Chemische Grundlagen:
Chloridionen und Silberionen bilden weißes, in Wasser schwer lösliches Silberchlorid, das sich auch in Salpetersäure nicht löst:

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow \underset{\text{weiß}}{AgCl\downarrow}.$$

Silberchlorid schwärzt sich unter Lichteinwirkung und löst sich in Ammoniumhydroxidlösung:

$$AgCl + 2\,NH_3 \rightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-.$$

Auch andere Anionen bilden mit Silberionen Niederschläge, zum Beispiel:

$$2\,Ag^+ + CO_3^{2-} \rightarrow \underset{\text{weiß}}{Ag_2CO_3\downarrow}$$

oder

$$3\,Ag^+ + PO_4^{3-} \rightarrow \underset{\text{gelb}}{Ag_3PO_4\downarrow}.$$

Diese lösen sich aber in Salpetersäure.

c) Nachweis von Sulfationen

Literatur:
Dieses Lehrbuch (Sachregister benutzen!).

Chemische Grundlagen:

Sulfationen werden mit Bariumionen nachgewiesen, mit denen sie sich zu einem weißen kristallinen Bariumsulfatniederschlag umsetzen, der in Salzsäure praktisch nicht löslich ist:

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4\downarrow.$$

Niederschläge, die sich mit anderen Anionen bilden, zum Beispiel:

$$Ba^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow BaCO_3\downarrow,$$

lösen sich demgegenüber in Salzsäure.

d) Nachweis von Karbonationen

Literatur:

Anorganische Chemie Teil 1 (8. Klasse), Seite 11 bis 13, Seite 21 bis 27.

Chemische Grundlagen:

Karbonationen setzen sich mit Kalziumionen zu einem weißen, schwerlöslichem Niederschlag von Kalziumkarbonat um:

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow CaCO_3\downarrow.$$

Der Niederschlag löst sich in Säure unter Kohlendioxidentwicklung.

e) Nachweis von Phosphationen

Literatur:

Dieses Lehrbuch (Sachregister benutzen!).

Chemische Grundlagen:

Phosphationen bilden in stark salpetersaurer Lösung mit Ammoniummolybdat beim Erwärmen einen gelben Niederschlag.

Phosphationen in stark verdünnter Lösung ergeben mit einer Lösung aus Ammoniumchlorid, Magnesiumchlorid und Ammoniumhydroxid einen weißen Niederschlag von Magnesium-Ammoniumphosphat $Mg(NH_4)PO_4$. Der Niederschlag ist in Salpetersäure löslich.

Vorsicht! Beim Arbeiten mit der stark ätzenden Salpetersäure Schutzbrille tragen!

f) Nachweis von Nitrationen

Literatur:

Dieses Lehrbuch (Sachregister benutzen!).

Chemische Grundlagen:

Eisen(II)-sulfat reduziert Salpetersäure in schwefelsaurer Lösung zu Stickstoffmonoxid, das mit dem restlichen Eisen(II)-sulfat reagiert:

$$NO + FeSO_4 \rightarrow [Fe(NO)]SO_4.$$

An der Grenzfläche zwischen der Lösung der zu untersuchenden Substanz und der konzentrierten Schwefelsäure bildet sich ein violettbrauner Ring von Nitrosyleisen(II)-sulfat.

Vorsicht! Beim Arbeiten mit der stark ätzenden konzentrierten Schwefelsäure ist besonders vorsichtig zu verfahren und die Schutzbrille zu tragen!

g) Nachweis der sauren Reaktion von Lösungen

Literatur:
Chemie, ein Lehrbuch für das siebente Schuljahr, Seite 102; dieses Lehrbuch (Sachregister benutzen!).

Chemische Grundlagen:
Die saure Reaktion einer Lösung beruht auf einem Überschuß an Wasserstoffionen. Sie wird durch Indikatoren nachgewiesen. Methylrot und Lackmus werden rot gefärbt.

Vorsicht! Saure Lösungen wirken stark ätzend. Deshalb ist stets die Schutzbrille zu tragen. Spritzer sofort mit viel Wasser abspülen und mit verdünnter Natriumhydrogenkarbonatlösung neutralisieren!

h) Nachweis von Natriumionen

Literatur:
Dieses Lehrbuch (Sachregister benutzen!).

Chemische Grundlagen:
Bringt man flüchtige Natriumverbindungen, wie zum Beispiel Natriumchlorid, an einem ausgeglühten Magnesiastäbchen in die nichtleuchtende Brennerflamme, so entsteht anhaltend gelbe Flammenfärbung.

i) Nachweis von Kaliumionen

Literatur:
Dieses Lehrbuch (Sachregister benutzen!).

Chemische Grundlagen:
a) Flüchtige Kaliumverbindungen führen zu rotvioletter Flammenfärbung. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Natriumionen (schon von Spuren) überdeckt die Gelbfärbung die rotviolette Farbe. Durch Kobaltglas kann die gelbe Strahlung absorbiert und die Kaliumflamme wieder sichtbar gemacht werden.
b) Kaliumionen (in einer konzentrierten Lösung) setzen sich mit Perchlorationen (30%ige Perchlorsäure) in der Kälte zu einem weißen schwerlöslichen Niederschlag um:

$$K^+ + ClO_4^- \rightarrow KClO_4\downarrow.$$

Beim Erwärmen geht der Niederschlag teilweise in Lösung, beim Abkühlen scheidet er sich wieder aus.

Vorsicht! Beim Arbeiten mit Perchlorsäure Schutzbrille tragen! Spritzer sofort mit viel Wasser abspülen und mit Natriumhydrogenkarbonatlösung neutralisieren.

j) Nachweis von Kalziumionen

Literatur:

Dieses Lehrbuch (Sachregister benutzen!).

Chemische Grundlagen:

a) Flüchtige Kalziumverbindungen bedingen ziegelrote Färbung der entleuchteten Brennerflamme.

b) In äthansaurer Lösung bildet sich aus Kalzium- und Äthandiationen (Oxalationen) ein weißer kristalliner Niederschlag von Kalziumäthandiat (Kalziumoxalat), der in verdünnter Salzsäure löslich ist.

$$Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} \rightarrow CaC_2O_4\downarrow .$$

k) Nachweis von Eisen(III)-ionen

Chemische Grundlagen:

Versetzt man einige Milliliter einer verdünnten eisen(III)-ionenhaltigen Lösung mit einigen Tropfen Salzsäure und wenigen Tropfen Kaliumthiozyanatlösung, so bildet sich eine blutrote Färbung:

$$Fe^{3+} + 3\ SCN^- \rightarrow Fe(SCN)_3.$$

l) Nachweis von Ammoniumionen

Literatur:

Dieses Lehrbuch (Sachregister benutzen!).

Chemische Grundlagen:

Ammoniumionen werden von uns nicht direkt nachgewiesen. Durch Behandlung mit konzentrierter Natronlauge wird aus Ammoniumsalzen Ammoniak frei.

a) Ammoniakdämpfe färben feuchtes Lackmuspapier blau (Bildung von Hydroxidionen).

b) Ammoniakdämpfe bilden mit Chlorwasserstoff weiße Nebel von Ammoniumchlorid:

$$NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl .$$

Vorsicht! Ammoniakdämpfe sollen nicht eingeatmet werden!

2. Untersuchung unbekannter Substanzen. Mit Hilfe der Ihnen bekannten Nachweisreaktionen kann nur gezeigt werden, welche Ionen in einer unbekannten Substanz enthalten sind. Schlußfolgerungen über die Art der vorliegenden Verbindungen sind nicht direkt möglich. Sie ergeben sich manchmal aus physikalischen Eigenschaften der Substanz, wie zum Beispiel Farbe und Löslichkeit.

a) Arbeitshinweise

Bei der Ausführung der Untersuchungen müssen Sie eine bestimmte Reihenfolge der Arbeitsgänge einhalten, um zum gewünschten Ziele zu kommen.
Stellen Sie zunächst die Beschaffenheit der Analysensubstanz fest, vor allem Farbe, Geruch und Kristallform! Häufig geben solche Eigenschaften bereits Anhaltspunkte für die darin enthaltenen Stoffe. Führen Sie dann die Flammenprobe durch, die Ihnen weitere Vermutungen über die Zusammensetzung der Substanz ermöglicht! Schließlich müssen Sie die feste Substanz noch auf Ammoniumionen und auf Karbonationen (Kohlendioxidentwicklung bei Säurezugabe) prüfen. Nach diesen Voruntersuchungen lösen Sie die Substanz in etwa der zehnfachen Menge destilliertem Wasser. Einen unter Umständen wasserunlöslichen Rückstand filtrieren Sie ab, waschen ihn nochmals mit destilliertem Wasser aus und lösen ihn in verdünnter Salzsäure. Untersuchen Sie den gelösten Rückstand gesondert von dem löslichen Teil der Analyse! Von der Lösung Ihrer Substanz geben Sie kleine Proben in Reagenzgläser und führen die einzelnen Nachweisreaktionen durch. Dabei sollten Sie die Vermutungen, die sich auf Grund der Voruntersuchungen ergaben, berücksichtigen.
Fertigen Sie vom Gang der Analyse und ihren Ergebnissen ein Protokoll an. Es sollte folgende Punkte enthalten:

1. Beschaffenheit der Substanz,
2. Löslichkeit,
3. Prüfung auf Ammonium- und Karbonationen,
4. Prüfung durch Flammenfärbung,
5. Prüfung auf Kationen und
6. Prüfung auf Anionen.

b) Aufgaben

1. Stellen Sie fest, in welchem von vier ausgegebenen Reagenzgläsern Salzsäure, Schwefelsäure, Natronlauge und Ammoniumhydroxidlösung enthalten ist!
2. Sie erhalten vier Proben von Düngesalzen. Stellen Sie fest, welche dieser Proben Kaliumchlorid, Ammoniumsulfat, Natriumnitrat und Superphosphat ist!
3. Stellen Sie fest, ob ausgegebenes Kochsalz Beimengungen von Sulfat enthält!
4. Beweisen Sie experimentell, daß Ammoniumsulfat und Ammoniumnitrat vor dem Einbringen in den Boden nicht mit gebranntem Kalk gemischt werden dürfen!
5. Stellen Sie die Bestandteile des Lötsteins fest!
6. In 5 verschiedenen Reagenzgläsern befinden sich Salzsäure, Natronlauge, Kalkwasser und Lösungen von Silbernitrat beziehungsweise Bariumchlorid. Stellen Sie fest, welche Lösung in welchem Reagenzglas enthalten ist!
7. Stellen Sie fest, welche Bestandteile ein Volldünger enthält!
8. Beweisen Sie experimentell, daß in Eierschalen Karbonationen vorhanden sind!
9. Stellen Sie fest, welche Anionen und Kationen im Kalkammonsalpeter vorhanden sind!
10. Untersuchen Sie die Kationen, die sich in der Kernseife, Schmierseife und in Waschpulver befinden!
11. Stellen Sie experimentell fest, welche Anionen und Kationen in Pottasche beziehungsweise Hirschhornsalz enthalten sind!

Quantitative analytische Arbeiten

Während wir bei unseren bisherigen Untersuchungen von Stoffen nur feststellen konnten, welche Bestandteile sie enthalten, wollen wir nun durch die quantitative Analyse die mengenmäßige Zusammensetzung von Stoffen und Stoffgemischen ermitteln. Es gibt viele Methoden zur quantitativen Bestimmung von Stoffen. Wir befassen uns im Praktikum nur mit den Neutralisationsanalysen, durch die man Säuren und Basen bestimmen kann.

1. Allgemeine Arbeitshinweise für die Durchführung von Neutralisationsanalysen. In diesem Lehrbuch finden Sie auf den Seiten 144 bis 151 grundlegende Ausführungen zur Neutralisationsanalyse.

● *Wiederholen Sie diese Ausführungen sehr sorgfältig!*

a) Meßgeräte

Die beiden wichtigsten Meßgeräte für Neutralisationsanalysen sind Bürette und Pipette. Von der sorgfältigen und pfleglichen Behandlung dieser Geräte hängt die Genauigkeit der Analysenergebnisse wesentlich ab. Besonders wichtig ist das sorgfältige Reinigen der Geräte vor Beginn und nach Abschluß unserer Arbeiten. Zum Arbeiten werden die Geräte bereits in gereinigtem Zustand ausgegeben. Wir müssen sie nur noch mit destilliertem Wasser ausspülen. Dazu geben wir in die Bürette bei geschlossenem Hahn 10 ml Wasser, verschließen die obere Öffnung mit einem Gummistopfen, halten das Hahnküken fest, schwenken die Bürette langsam hin und her und lassen das Wasser dann abfließen.

Nun spannen wir die Bürette vorsichtig in eine Stativklemme oder in den Büretthalter ein. In der Bürette befindet sich noch immer etwas destilliertes Wasser, das später unsere Meßergebnisse verfälschen würde. Es ist deshalb notwendig, die Bürette vor Benutzung mit 5 bis 10 ml der Normallösung durchzuspülen, die später zur Titration verwendet werden soll. Die Pipette spülen wir ebenfalls vor dem Arbeiten mit destilliertem Wasser, das wir mit dem Mund ansaugen und dann wieder in ein bereitgestelltes Becherglas ablaufen lassen. Auch die Pipette muß vor ihrem Gebrauch mit wenigen Millilitern der Flüssigkeit ausgespült werden, die wir später damit abmessen wollen.

Nach Abschluß der Arbeiten werden Bürette und Pipette mit Leitungswasser gereinigt, und der Hahn der Bürette wird leicht mit Hahnfett eingefettet.

Auch bei der Handhabung der Geräte zur richtigen Durchführung von Neutralisationsanalysen gibt es einiges zu beachten. Bei der Anwendung der Bürette ist das genaue Ablesen des Flüssigkeitsstandes vor und nach der Titration wichtig. Abgelesen wird im allgemeinen an der Unterseite des Meniskus. Dabei sollen sich die Augen in Höhe des Flüssigkeitsspiegels befinden (Abb. 120). Mit großer Genauigkeit läßt sich der Flüssig-

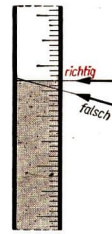


Abb. 120 Ablesen des Flüssigkeitsstandes in einer Bürette

keitsstand in Büretten mit Schellbachstreifen ablesen (Abb. 89, Seite 150). Wenn Flüssigkeit aus der Bürette entnommen wurde, muß man etwa 30 s bis zum Ablesen warten, damit an der Bürettenwand haftende Flüssigkeit nachfließen und im Meßergebnis mit berücksichtigt werden kann.

Beim Füllen der Bürette gibt man mit Hilfe eines Trichters so viel Normallösung in das Rohr, bis die Flüssigkeitssäule einige Millimeter über die oberste (Null-) Marke hinausreicht. Dann läßt man Lösung langsam ablaufen, bis die Nullmarke genau erreicht ist.

Mit der Pipette lassen sich bestimmte Mengen Flüssigkeit genau abmessen. Das Volumen ist auf jeder Pipette eingeätzt.

Die Flüssigkeit wird in den meisten Fällen mit dem Mund aus Meßkolben, Bechergläsern oder Erlenmeyerkolben in die mit einem Schlauchstück verlängerte Pipette eingesaugt. In der Pipette soll der Flüssigkeitsspiegel bei Beendigung des Saugvorganges einige Millimeter über der Eichmarke liegen. Ist dieser Zustand erreicht, dann drücken wir den Schlauch an irgendeiner Stelle mit Daumen und Zeigefinger zu (Abb. 121), nehmen ihn vom Mund weg und halten die Pipette so, daß sich ihre Eichmarke in Augenhöhe befindet. Sehr vorsichtig vermindern wir den Druck unserer Finger am Schlauch und lassen so lange Flüssigkeit aus der Pipette ins Gefäß zurückfließen, bis die Unterseite des Meniskus die Eichmarke erreicht hat. Sofort erhöhen wir wieder den Druck, so daß nun keine Flüssigkeit mehr auslaufen kann.

Die genau abgemessene Flüssigkeitsmenge lassen wir in das dafür vorgesehene saubere Gefäß fließen, indem wir den Druck der Finger am Schlauch mindern. Die Pipettenspitze halten wir dabei an die innere Wand des Gefäßes. Diese Stellung der Pipette behalten wir nach dem Auslaufen der Flüssigkeit noch etwa 30 s bei. Einen danach verbleibenden Rest von Flüssigkeit darf man nicht aus der Pipette herauspusten. Dieser Flüssigkeitsrest wurde beim Eichen der Pipette berücksichtigt.



Abb. 121 Einsaugen von Flüssigkeit in eine Pipette

b) Vorbereiten der Probe und Durchführung der Neutralisationsanalyse

Eine bestimmte Menge der zu titrierenden Säure oder Lauge wird mit der Pipette abgemessen und in einem weithalsigen Erlenmeyerkolben „vorgelegt". Zum Erkennen des Äquivalenzpunktes setzen wir einen geeigneten Indikator (s. Seite 147) zu.

Häufig, besonders beim Arbeiten mit sehr verdünnten Normallösungen, ist es schwierig, den richtigen Farbton beim „Umschlagen" des Indikators am Äquivalenzpunkt zu erreichen. Wir stellen uns deshalb eine Vergleichslösung her. Sie besteht aus destilliertem Wasser und Indikator im gleichen Flüssigkeits-Indikator-Verhältnis, wie wir es bei der zu titrierenden Lösung vorfinden. Der Kolben mit der Vergleichslösung wird zum besseren Erkennen des Farbtons auf ein Stück weißes Papier gestellt. Ein Vergleich des Farbtons der neutralisierten, vorgelegten Flüssigkeit, die ebenfalls über einem Stück weißes Papier geschwenkt wird, mit dem Farbton des Indikators in der Neutrallösung führt uns zum richtigen Äquivalenzpunkt. Das gilt allerdings nur

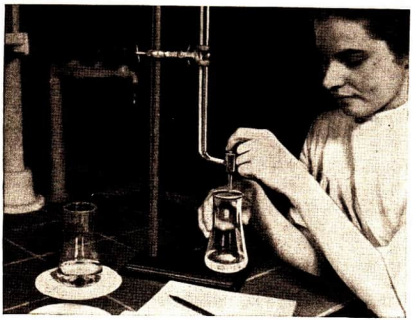


Abb. 122 Durchführung einer Neutralisationsanalyse

bei der Titration stark dissoziierender Laugen mit stark dissoziierenden Säuren und umgekehrt.

Zur Vorbereitung der Titration gehört ferner das Einfüllen der Normallösung in die Bürette und das Einstellen auf die Nullmarke. Zur Titration fassen wir den Erlenmeyerkolben, der die vorgelegte Flüssigkeit enthält, mit der rechten Hand. Mit der linken Hand bedienen wir den Hahn der Bürette. Unter ständigem Schwenken des Kolbens lassen wir die Normallösung langsam zutropfen, bis der Äquivalenzpunkt erreicht ist (Abb. 122). Dann wird der Verbrauch an Normallösung abgelesen. Man muß jede Bestimmung mehrmals durchführen, damit bei den folgenden Berechnungen von einem möglichst genauen Mittelwert ausgegangen werden kann.

2. Beispiele für Neutralisationsanalysen. An Hand der folgenden Beispiele lernen Sie azidimetrische und alkalimetrische Titrationen kennen.

a) Beispiele einer Aufgabe zur Azidimetrie

Titration einer Salzsäurelösung mit 1 n Natronlauge

Literatur:

Anorganische Chemie Teil 1 (8. Klasse), Seite 182; dieses Lehrbuch (Sachregister benutzen!).

Durchführung:

Stativ mit Bürettenhalter, 1 Meßbürette (50 ml), 1 Pipette (20 ml), 2 Erlenmeyerkolben, weithalsig (200 oder 300 ml), 1 Becherglas (100 ml), 2 Stück Filterpapier.
1 n Natronlauge, 100 ml Salzsäure unbekannter Konzentration, Methylrotlösung.

Das Becherglas wird nach entsprechender Vorbereitung bis zur Hälfte mit Salzsäure gefüllt. Wir pipettieren 20 ml der Säure in einen sorgfältig ausgewaschenen Erlenmeyerkolben und geben einige Tropfen Methylrot zu. Aus destilliertem Wasser und Methylrot bereiten wir in einem zweiten gleich großen Erlenmeyerkolben eine Vergleichslösung, die ebenfalls auf Filtrierpapier gestellt wird. Nun lassen wir tropfenweise 1 n Natronlauge aus der Bürette in die vorgelegte Salzsäure laufen. Die Säure wird dabei ständig bewegt. Der Verbrauch an Natronlauge wird abgelesen und die Bestimmung noch zweimal wiederholt.

Vorsicht! Säuren und Laugen ätzen! Augen schützen!

Muster für die Berechnung des Gehaltes der Salzsäure:
Wir nehmen an, daß der folgende Natronlaugeverbrauch festgestellt wurde:

1. Bestimmung	10,2 ml
2. Bestimmung	10,0 ml
3. Bestimmung	10,1 ml
Mittelwert:	30,3 ml : 3 = 10,1 ml

10,1 ml 1 n Natronlauge neutralisierten also 20 ml Salzsäurelösung unbekannter Konzentration.
Wir berechnen zunächst die in den vorgelegten 20 ml Salzsäure enthaltene Menge Chlorwasserstoff. Wir wenden dazu die Gleichung (3) an, die wir auf Seite 151 ableiteten:

$$m_x = a \cdot n \cdot \ddot{A}_x .$$

Der Verbrauch a betrug 10,1 ml, die Normalität n der Lauge war 1, das Milligrammäquivalent von Chlorwasserstoff ist 36,5 mg.
Eingesetzt ergibt sich

$$m_{HCl} = 10{,}1 \cdot 1 \cdot 36{,}5 \text{ mg}$$
$$m_{HCl} = 368{,}65 \text{ mg}$$
$$m_{HCl} = 0{,}3686 \text{ g}.$$

In 20 ml der Salzsäure waren 0,3686 g Chlorwasserstoff enthalten.

● *Berechnen Sie die Normalität der Salzsäure!*

Wir können die Normalität der Salzsäure auch direkt aus dem Natronlaugeverbrauch errechnen, wenn wir davon ausgehen, daß sich gleiche äquivalente Massen Säure und Lauge neutralisieren.

● *Begründen Sie diese Behauptung!*

Der Rechengang ist folgender:

$$1 \text{ ml 1 n Natronlauge} \mathrel{\widehat{=}} 0{,}001 \text{ Val NaOH}$$
$$10{,}1 \text{ ml 1 n Natronlauge} \mathrel{\widehat{=}} x \text{ Val NaOH}$$
$$x = \frac{0{,}001 \cdot 10{,}1}{1} = 0{,}0101 .$$

$$0{,}0101 \text{ Val NaOH neutralisieren } 0{,}0101 \text{ Val HCl}$$
$$0{,}0101 \text{ Val HCl} \mathrel{\widehat{=}} 20 \text{ ml Salzsäurelösung}$$
$$y \text{ Val HCl} \mathrel{\widehat{=}} 1000 \text{ ml Salzsäurelösung}$$
$$y = \frac{1000 \cdot 0{,}0101}{20} = 0{,}505 .$$

Die untersuchte Salzsäure ist rund 0,5 normal.

● *Berechnen Sie die Konzentration der Salzsäurelösung in Masseprozenten! Gehen Sie dabei von der in 20 ml Salzsäure enthaltenen Masse Chlorwasserstoff aus. Die Dichte der untersuchten Salzsäurelösung beträgt 1,008 g · cm⁻³.*

b) Aufgaben zur Azidimetrie

1. Ermitteln Sie den Kalkbedarf des sauren Bodens eines 0,5 Hektar großen Feldes! Benutzen Sie dazu die Hinweise zum Versuch S 24 in diesem Lehrbuch (Seite 212)!
   (Weitere Literatur: Zeitschrift „Wissenschaft und Fortschritt", Heft 11/1959, Seite 432.)
2. Ermitteln Sie den Säuregrad von Milch! Er wird in Soxhlet-Henkel-Graden angegeben. Man versteht darunter die Anzahl der Milliliter 0,25 normaler Natronlauge, die notwendig sind, um die in 100 ml Milch enthaltene Säuremenge zu neutralisieren. Stellen Sie zunächst 0,25n Natronlauge aus 1 normaler her! Wie können Sie das tun? Titriert wird gegen Phenolphthalein als Indikator bis zur schwachen Rosafärbung. Als Vergleichsprobe für den Farbton dienen 2 ml 5%ige Kobaltsulfatlösung in 100 ml Milch.
   Vergleichszahlen zur Auswertung:
   Frischgemolkene Milch: etwa 7 Säuregrade,
   Beim Kochen gerinnende Milch: 11 bis 12 Säuregrade,
   Bei Zimmertemperatur gerinnende Milch: 26 bis 30 Säuregrade.
3. Bestimmen Sie die Konzentration der im präparativen Teil des Praktikums hergestellten Säuren!

c) Beispiel einer Aufgabe zur Alkalimetrie

Bestimmung des Kalziumoxidgehalts im Baukalk

Literatur:

Anorganische Chemie Teil 1 (8. Klasse), Seite 31 bis 32; dieses Lehrbuch (Sachregister benutzen!).

Chemische Grundlagen:

Baukalk, das Produkt des Kalkbrennens, besteht vorwiegend aus Kalziumoxid mit Beimengungen von Magnesiumoxid, Aluminiumoxid, Eisenoxiden sowie Rückständen von Kalziumkarbonat. Der Kalziumoxidgehalt (zusammen mit geringen Mengen Magnesiumoxid) wird alkalimetrisch bestimmt, nachdem das Kalziumoxid durch Löschen mit Wasser in Kalziumhydroxid überführt wurde.

● *Entwickeln Sie die Gleichung für diesen Vorgang, und erläutern Sie die Vorgänge bei der Neutralisation!*

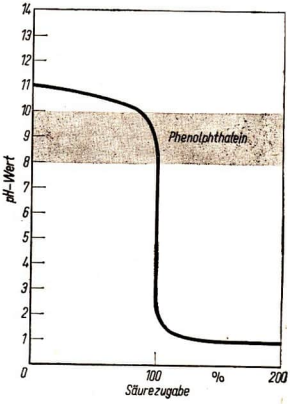


Abb. 123 Neutralisationskurve von Kalkwasser mit Salzsäure (ungefährer Verlauf)

Den Verlauf der Neutralisationskurve zeigt für diesen Fall die Abbildung 123.

Entgegen den aufgeführten Regeln für die Wahl des geeignetsten Indikators verwenden wir hier Phenolphthalein, das noch im alkalischen Bereich umschlägt. Wir müssen nämlich die Säurezugabe unterbrechen, bevor der Äquivalenzpunkt (pH = 7) überschritten wird. Sinkt der pH-Wert unter 7, so beginnt die Zersetzung der im Baukalk vorhandenen restlichen Karbonate.

● *Stellen Sie die Gleichung dafür auf!*

Unser Säureverbrauch für die Bestimmung des Kalziumoxid-Gehaltes würde sonst zu hoch und die Analyse damit falsch werden. Die Erfahrung zeigt, daß man bei Verwendung von Phenolphthalein eine für die Praxis genügend große Genauigkeit erreicht.

Durchführung:

Stativ mit Bürettenhalter, Meßbürette, Waage (Genauigkeit 100 mg), Erlenmeyerkolben, weithalsig (200 ml), Uhrglasschale, 1 Blatt Filterpapier.
1,5 g Baukalk (CaO), 40 ml 1 n Salzsäure, Phenolphthaleinlösung.

Wir wiegen 1,5 g Baukalk auf einer Uhrglasschale genau ab und spülen diese Menge mit etwa 50 ml destilliertem Wasser vorsichtig, ohne daß Verluste auftreten, in den Erlenmeyerkolben. Nach dem Umschwenken bleibt das Gemisch 5 Minuten stehen. Nun setzen wir einige Tropfen Phenolphthaleinlösung zu und titrieren mit 1 n Salzsäure, bis die letzte Rosafärbung des Indikators gerade verschwunden ist. Während des Titrierens sorgen wir für ständige gute Verteilung der Säuretropfen in der Probe.

● *Berechnen Sie aus dem Säureverbrauch die Menge Kalziumhydroxid und Kalziumoxid! Geben Sie den Kalziumoxid-Gehalt des Baukalkes in Prozenten an!*

d) Aufgaben zur Alkalimetrie

1. Titrieren Sie eine Natriumhydroxidlösung unbekannter Konzentration mit einer Schwefelsäurenormallösung.
   Welche Normalität besitzt die Lauge?
2. Bestimmen Sie den Ammoniakgehalt einer Ammoniumhydroxidlösung in Masseprozenten!
3. Ermitteln Sie den Gehalt der im präparativen Teil des Praktikums hergestellten Basen durch Titration!

Schülerversuche

1. *Halogene, Alkalimetalle, Erdalkalimetalle, Aluminium*

S 1: Reaktion von Magnesium und Kalzium mit Wasser

Brenner, 2 Reagenzgläser, Reagenzglasgestell, Reagenzglashalter.
Lackmuspapier, Kalziumspäne, Magnesiumpulver, destilliertes Wasser.

Wir geben in jedes Reagenzglas je eine kleine Spatelspitze Kalziumspäne beziehungsweise Magnesiumpulver und fügen 4 bis 5 ml destilliertes Wasser hinzu. Dann erhitzen wir das Magnesiumpulver vorsichtig, bis Gasentwicklung einsetzt. Das Gas untersuchen wir mit Hilfe der Knallgasprobe.

● *Vergleichen Sie die Stärke der Gasentwicklung in beiden Versuchen!*
Prüfen Sie die entstandenen Lösungen mit Lackmuspapier!
Geben Sie die chemischen Gleichungen für die beobachteten chemischen Vorgänge an!

S 2: Vergleich der Reaktionsfähigkeit von Chlor, Brom und Jod gegenüber Metallen

Reagenzglasgestell, 3 Reagenzgläser, passende Gummistopfen.
Chlorwasser, Bromwasser, Kaliumbromidlösung, Kaliumjodidlösung, Tetrachlormethan (Tetrachlorkohlenstoff).

Wir füllen etwa 1 ml Kaliumbromidlösung in ein Reagenzglas, geben 1 ml Chlorwasser hinzu, verschließen mit einem Stopfen und schütteln dann kräftig.
Zwei weitere Reagenzgläser füllen wir mit je 1 ml Kaliumjodidlösung, fügen dem einen etwa 1 ml Chlorwasser, dem anderen 1 ml Bromwasser hinzu, verschließen mit dem Stopfen und schütteln.

● *Welche Farbänderungen beobachten Sie? Wodurch können diese Veränderungen hervorgerufen werden? Prüfen Sie Ihre Vermutungen durch Ausschütteln der Proben mit 1 ml Tetrachlormethan!*
Geben Sie die beobachteten chemischen Vorgänge in Ionengleichungen wieder!

Vorsicht! Halogene sind giftig; daher Vorsicht bei den Versuchen mit Halogenen!

S 3: Löslichkeitsuntersuchungen mit Verbindungen der Alkali- und Erdalkalimetalle

7 Reagenzgläser (12 mm × 120 mm) mit passenden Gummistopfen, Reagenzglasständer, Spatel.
Proben von festem Natriumhydroxid, Kalziumhydroxid, Natriumsulfat, Kalziumsulfat, Natriumkarbonat, Kalziumkarbonat und Natriumhydrogenkarbonat, destilliertes Wasser.

Wir geben eine Spatelspitze der angegebenen Substanzen in je ein Reagenzglas, fügen jeweils die gleiche Menge destilliertes Wasser hinzu, verschließen mit dem Stopfen und schütteln kräftig.

● *Vergleichen Sie die Löslichkeit der entsprechenden Natrium- und Kalziumsalze sowie die der Hydroxide, Sulfate, Karbonate und Hydrogenkarbonate untereinander! Fassen Sie die Ergebnisse in einer Tabelle zusammen!*

S 4: Sodaherstellung

Stativ, Bunsenbrenner, kleiner Gasentwickler mit Druckausgleich (Abb. 124), großes Reagenzglas (100 ml), Gasausströmstein, Becherglas, hoch (400 ml), Trichter, Filterpapier, Reagenzglas mit Seitenrohr, dazu passender Stopfen, Gasableitungsrohr, Reagenzglas.
Konzentrierte Natriumchloridlösung, Marmorstückchen, Salzsäure (halbkonzentriert), konzentrierte Ammoniumhydroxidlösung, Kalkwasser.

Wir stellen die Apparatur nach Abbildung 124 zusammen.

a) Wir füllen in das große Reagenzglas etwa 25 ml konzentrierte Natriumchloridlösung und 25 ml konzentrierte Ammoniumhydroxidlösung. In dieses Gemisch wird 20 bis 25 Minuten ein kräftiger Kohlendioxidstrom durch den Gasausströmstein geleitet. Eintauchen des großen Reagenzglases in ein Becherglas mit kaltem Wasser beschleunigt die Reaktion.

Was beobachten Sie dabei?

b) Wir trennen das erhaltene weiße Salz durch Filtrieren ab und füllen es in das Reagenzglas mit Seitenrohr, dessen Mündung mit einem Stopfen zu verschließen ist. An das Seitenrohr wird ein Gasableitungsrohr angeschlossen, das in ein Reagenzglas mit Kalkwasser eintaucht. Dann erhitzen wir das Salz.



Abb. 124
Darstellung von Soda

Was stellen Sie fest?

● *Fassen Sie die bei den Teilversuchen a) und b) beobachteten chemischen Vorgänge in Gleichungen zusammen!*

S 5: Flammenfärbung durch Natrium, Kalium, Kalzium und Barium

Brenner, 2 Magnesiastäbchen, Tüpfelplatte, kleiner Holzklotz, Kobaltglas.
Proben von Natriumchlorid, Kaliumkarbonat, Kalziumnitrat und Bariumchlorid, konzentrierte Salzsäure.

a) Wir stellen den Brenner schräg, geben Proben der Salze und der Salzsäure in je eine Vertiefung der Tüpfelplatte, tauchen ein Magnesiastäbchen in die Salzsäure und glühen es im unteren Saum der entleuchteten Flamme des schräg stehenden Brenners (Abb. 125) kräftig aus. Dann tauchen

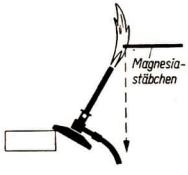


Abb. 125 Durchführung der Flammenfärbung

wir das noch heiße Ende des Magnesiastäbchens in eines der zu untersuchenden Salze und bringen es erneut in den äußeren unteren Saum der Flamme. Die Probe ist mit den anderen Salzen zu wiederholen.

Welche Flammenfärbung beobachten Sie?

b) Glühen Sie ein Gemisch des Natrium- und Kaliumsalzes in der Flamme und beobachten Sie die Flamme direkt und durch das Kobaltglas!

Was stellen Sie fest?

● *Fassen Sie die Beobachtungen in einer Tabelle zusammen!*

S 6: Fällung von Kaliumionen durch Perchlorsäure

4 Reagenzgläser (12 mm × 120 mm), Reagenzglasständer, Spatel, Schutzbrille, Stechpipette. Kaliumchlorid, Kaliumkarbonat, Kalidünger, Volldünger, destilliertes Wasser, Perchlorsäure (30%).

Lösen Sie jeweils eine Spatelspitze eines der kaliumhaltigen Salze in einem Reagenzglas in etwa 1 ml destilliertem Wasser und fügen Sie 3 bis 4 Tropfen Perchlorsäure hinzu!

● *Beschreiben Sie Ihre Beobachtungen und fassen Sie die Ergebnisse in einer Ionengleichung zusammen!*

Vorsicht! Perchlorsäure ist eine sehr starke Säure! Tragen Sie daher beim Arbeiten mit Perchlorsäure eine Schutzbrille!

S 7: Nachweis von Kalziumionen mit Ammoniumäthandiat (Ammoniumoxalat) oder verdünnter Schwefelsäure

4 Reagenzgläser (12 mm × 120 mm), Reagenzglasständer, Spatel.
Kalziumchlorid, Kalkwasser, Gips, Düngekalk, destilliertes Wasser, Ammoniumäthandiatlösung, verdünnte Schwefelsäure.

Wir geben eine Spatelspitze der kalziumhaltigen Stoffe zusammen mit je 3 bis 4 ml destilliertem Wasser beziehungsweise 3 bis 4 ml Kalkwasser in je ein Reagenzglas. Wenn keine vollständige Lösung eintritt, läßt man absetzen und dekantiert die überstehende Lösung in ein anderes Reagenzglas. Jede Lösung wird auf zwei Reagenzgläser verteilt.

a) Zu einer Reihe von Proben geben wir 3 bis 4 Tropfen Ammoniumäthandiatlösung (Ammoniumoxalatlösung).

b) Die anderen Proben werden mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzt.

Beschreiben Sie Ihre Beobachtungen!

Beim Teilversuch a) bildet sich unlösliches Kalziumäthandiat (Kalziumoxalat)[1]. Der Vorgang kann als Ionenreaktion formuliert werden:

[1] Äthandiate (Oxalate) sind Salze der Äthandisäure (Oxalsäure), die die Summenformel $H_2C_2O_4$ hat.

$$Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} \rightarrow CaC_2O_4\downarrow.$$

● *Geben Sie die Reaktionsgleichung für den zweiten Teilversuch in Ionenschreibweise an!*

S 8: Einwirkung von halbkonzentrierter Salzsäure und konzentrierter Kalilauge auf Aluminiumhydroxid

2 Reagenzgläser, passende Gummistopfen, Reagenzglasständer, Spatel.
Aluminiumchlorid, verdünnte Ammoniumhydroxidlösung, halbkonzentrierte Salzsäure, konzentrierte Kalilauge.

Wir geben je eine Spatelspitze Aluminiumchlorid in zwei Reagenzgläser, lösen in etwa 2 ml destilliertem Wasser und geben 1 bis 2 ml Ammoniumhydroxidlösung hinzu. Dabei entsteht ein flockiger weißer Niederschlag von Aluminiumhydroxid.

● *Geben Sie die Gleichung für diesen chemischen Vorgang an!*

Das Aluminiumhydroxid versetzen wir in einem Reagenzglas mit 3 bis 4 ml halbkonzentrierter Salzsäure, verschließen mit dem Gummistopfen und schütteln. Im zweiten Reagenzglas fügen wir 1 bis 2 ml konzentrierte Kalilauge zu, verschließen das Reagenzglas und schütteln ebenfalls.

● *Was beobachten Sie? Was können Sie über das Verhalten von Aluminiumhydroxid aussagen?*

2. *Stickstoffgruppe*

S 9: Gewinnung von Stickstoff aus der Luft und Untersuchung seiner Eigenschaften

Stativ, Bunsenbrenner, kleines Verbrennungsrohr (Länge 120 mm, lichte Weite 8 mm) mit passenden durchbohrten Gummistopfen, pneumatische Wanne, 2 gebogene Glasrohre, Gummigebläse, 2 Reagenzgläser (16 mm × 160 mm) mit passendem Stopfen, Draht mit dünnem Kerzenstumpf.
Kupferstäbchen[1], Glaswolle, Kalkwasser.

Wir füllen das Verbrennungsrohr mit Kupferstäbchen und stellen die Versuchsapparatur nach Abbildung 126 zusammen.

a) Wir erhitzen die Kupferstäbchen auf Rotglut, leiten mit Hilfe des Gummigebläses langsam Luft darüber und fangen das Restgas in Reagenzgläsern pneumatisch auf. Die Reagenzgläser werden unter Wasser mit Gummistopfen verschlossen.

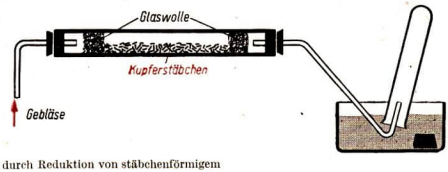


Abb. 126
Darstellung von Stickstoff

[1] Die Kupferstäbchen erhält man durch Reduktion von stäbchenförmigem Kupfer(II)-oxid mit Wasserstoff im Glührohr.

b) In eines der Reagenzgläser führen wir eine brennende Kerze ein, geben anschließend einige Tropfen Kalkwasser hinzu und schütteln, nachdem das Reagenzglas wieder verschlossen ist.

c) Den Inhalt des zweiten Reagenzglases prüfen wir ebenfalls nach dem Öffnen mit einer brennenden Kerze, lassen das Reagenzglas kurze Zeit mit der Öffnung nach oben offen stehen und prüfen nochmals mit der brennenden Kerze.

● *Welche Eigenschaften des Stickstoffs können Sie aus den Teilversuchen b) und c) herleiten? Wie kann man Stickstoff und Kohlendioxid unterscheiden? Vergleichen Sie mit den Nachweisreaktionen für Wasserstoff und Sauerstoff!*

S 10: Darstellung von Ammoniak und Untersuchung seiner Eigenschaften

Stativ, kleiner Gasentwickler mit aufwärts gebogenem Ableitungsrohr, 1 Reagenzglas (100 ml) mit Seitenrohr und mit passendem Gummistopfen, 4 Reagenzgläser (16 mm × 160 mm) mit Gummistopfen, Reagenzglasständer, Draht mit Kerze.
Natriumhydroxid (fest), konzentrierte Ammoniumhydroxidlösung.

a) Zu einigen Plätzchen Natriumhydroxid im Gasentwickler (Abb. 127) geben wir tropfenweise konzentrierte Ammoniumhydroxidlösung. Wir füllen 4 trockene Reagenzgläser durch Luftverdrängung (Abb. 127) mit Ammoniak und verschließen sie mit Gummistopfen.

● *Was folgern Sie aus diesem Versuch über die Dichte des Ammoniaks im Vergleich zu der der Luft?*

b) In ein im Reagenzglasständer stehendes Reagenzglas mit Ammoniak führen wir eine brennende Kerze ein.

● *Was stellen Sie fest? Welche Eigenschaften des Ammoniaks werden dabei erkennbar?*

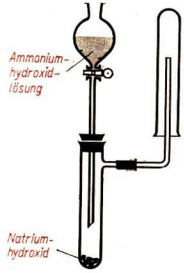


Abb. 127 Darstellung von Ammoniak

c) Nutzen Sie diese Eigenschaft, um Ihre Schlußfolgerung aus Teilversuch a) experimentell zu überprüfen! Verwenden Sie dazu zwei mit Ammoniak gefüllte Reagenzgläser!

S 11: Löslichkeit von Ammoniak in Wasser (Ammoniak-Springbrunnenversuch)

Kleine Porzellanschale, Reagenzglas (16 mm × 160 mm), passender, durchbohrter Gummistopfen mit kurzer Glasdüse, die mit ihrer Spitze etwas aus dem schmalen Teil des Stopfens herausragt.
Ammoniak, Wasser, Phenolphthaleinlösung.

Wir füllen Wasser in die Porzellanschale und setzen einige Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzu. Dann wechseln wir den Stopfen eines


Abb. 128 Löslichkeit von Ammoniak in Wasser

mit Ammoniak gefüllten Reagenzglases aus Versuch S 10 schnell gegen den durchbohrten Stopfen mit der Düse aus und tauchen das Reagenzglas mit dem Stopfen in das Wasser (Abb. 128). Das Reagenzglas ist so lange im Wasser auf und nieder zu bewegen, bis die ersten Wassertropfen eindringen.

● *Was beobachten Sie in diesem Augenblick?*
Erläutern Sie diese Erscheinung mit Hilfe Ihrer Kenntnisse über den Luftdruck an Hand einer Zeichnung! Welche Schlußfolgerungen für die chemische Reaktion ziehen Sie daraus? Stellen Sie die Gleichung für den chemischen Vorgang auf!

S 12: Nachweis des Ammoniumions

3 kleine Bechergläser (25 ml), 2 Uhrglasschalen, rotes Lackmuspapier, Spatel, Pipette, Glasstab.
Ammoniumchlorid, konzentrierte Kalilauge, konzentrierte Salzsäure, gebrannter Kalk, Kalkammonsalpeter, frischer Pferdedung.

a) An die Unterseite und die Oberseite einer kleinen Uhrglasschale kleben wir je ein Stück feuchtes rotes Lackmuspapier, so daß die beiden Streifen senkrecht zueinander liegen. Dann füllen wir eine Spatelspitze Ammoniumchlorid in das Becherglas und geben einige Tropfen konzentrierte Kalilauge dazu. Das Becherglas bedecken wir mit der Uhrglasschale.

b) Wir befeuchten den Glasstab mit konzentrierter Salzsäure und halten ihn über das geöffnete Becherglas von Versuch a).

● *Was stellen Sie bei den Versuchen a) und b) fest?*
Geben Sie die Gleichungen für die chemischen Vorgänge an!

c) In das zweite Becherglas geben wir je eine Spatelspitze Branntkalk und Kalkammonsalpeter, fügen einige Tropfen Wasser hinzu und verschließen das Becherglas mit einer Uhrglasschale, an dem feuchtes rotes Lackmuspapier nach Versuch a) befestigt ist.

● *Was beobachten Sie dabei? Welche Schlußfolgerung ergibt sich daraus für die Mischbarkeit der beiden Düngesalze?*

d) Schließlich füllen wir etwas frischen Pferdedung in das Becherglas und verschließen es ebenfalls mit der Uhrglasschale, an deren Unter- und Oberseite feuchtes rotes Lackmuspapier geklebt ist.

● *Beobachten Sie einige Minuten lang! Was läßt sich folgern?*

S 13: Zersetzung von Ammoniumsalzen durch Erhitzen

2 Reagenzgläser, Reagenzglashalter, Brenner, Glasstab.
Ammoniumsulfat, Ammoniumchlorid, Lackmuspapier, konzentrierte Salzsäure, Watte.

a) Wir füllen eine Spatelspitze Ammoniumchlorid in ein Reagenzglas und bringen in der Nähe der Mündung einen angefeuchteten Streifen rotes Lackmuspapier an.

Die Öffnung verschließen wir mit einem Wattebausch. Nun erwärmen wir das Reagenzglas vorsichtig und halten vor die Öffnung des Reagenzglases einen Glasstab mit einem Tropfen konzentrierter Salzsäure. Dann wird stärker erhitzt.

Beobachten Sie das Lackmuspapier und den Tropfen Salzsäure!

b) Der Versuch wird im zweiten Reagenzglas mit Ammoniumsulfat wiederholt. Wir erhitzen auch hier zunächst schwach und später stärker.

- *Beobachten Sie das Lackmuspapier und die Innenwand des Reagenzglases in der Nähe der Mündung!*
  Wie lauten die Gleichungen für die chemischen Vorgänge bei den Teilversuchen a) und b)?

S 14: Löten

Tiegelzange, Brenner, Spatel.
2 Kupferblechstreifen, 2 Weißblechstreifen, Ammoniumchlorid (Salmiak), Schnellot LSn 40 oder Zinn, Lötwasser oder konzentrierte Zinkchloridlösung.

a) Wir erhitzen einen Kupferblechstreifen kräftig und streuen auf die dunklen Stellen etwas Ammoniumchlorid.

- *Was beobachten Sie dabei? Erläutern Sie den chemischen Vorgang an Hand einer Gleichung!*

b) Wir reinigen zwei Kupferblech- oder Weißblechstreifen mechanisch mit dem Messer, befeuchten sie mit Lötwasser oder Zinkchloridlösung, geben etwas Schnellot oder Zinn darauf, legen die Streifen übereinander und erhitzen.

Was stellen Sie nach dem Erkalten fest?
- *Warum reibt man vor dem Löten den erhitzten Lötkolben auf dem Lötstein?*
  Woraus besteht das Lot LSn 40?

S 15: Darstellung von Zinknitrat aus Zink und Salpetersäure

Reagenzglas, kleines Becherglas (25 ml), größeres Becherglas, flache größere Kristallisierschale, Schutzbrille, Brenner, Objektträger, Pipette.
Zink (granuliert), konzentrierte Salpetersäure, verdünnte Salpetersäure (1 : 4), Wasser.

a) Wir bringen ein Stückchen Zink in das Reagenzglas und geben 2 ml verdünnte Salpetersäure (1 : 4) zu. Ein Tropfen der entstehenden Lösung wird auf dem Objektträger eingedampft.

- *Was beobachten Sie? Vergleichen Sie mit der Bildung anderer Salze aus Metall und Säure! Welche Vermutung können Sie über das entstehende Gas äußern? Überprüfen Sie das experimentell! Geben Sie die chemische Gleichung für den Vorgang an!*

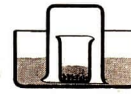


Abb. 129 Darstellung von Zinknitrat

b) Wir geben nun ein weiteres Stück Zink in das kleine Becherglas und stellen es in eine flache Glasschale, die 1 cm hoch mit Wasser gefüllt ist. Dann geben wir 2 bis 3 ml konzentrierte Salpetersäure hinzu und stülpen schnell das bereitgehaltene große Becherglas darüber (Abb. 129).

● *Was stellen Sie fest? Vergleichen Sie die Beobachtungen der Versuche a) und b) miteinander! Beschreiben Sie die chemischen Vorgänge durch Gleichungen! Führen Sie Parallelversuche mit Eisendraht und Kupfer aus! Fassen Sie die Ergebnisse in Form einer Tabelle zusammen!*

Vorsicht vor Säurespritzern! Vorsicht vor Stickstoffoxiden, die giftig sind! Die großen Bechergläser werden erst unter dem Abzug oder im Freien geöffnet.

S 16: Darstellung von Nitraten durch Einwirkung von Salpetersäure auf Metalloxide und Metallhydroxide

2 Reagenzgläser (16 mm × 160 mm), 2 kleine Porzellanschalen, Brenner, Tiegelzange, Spatel, Schutzbrille.
Verdünnte Salpetersäure, Kupfer(II)-oxid, Kaliumhydroxid.

a) Wir geben eine Spatelspitze Kupfer(II)-oxid in ein Reagenzglas und versetzen mit 3 bis 4 ml verdünnter Salpetersäure. Einige Tropfen der entstehenden Lösung werden in einer Porzellanschale vorsichtig eingedampft (Schutzbrille). Die Schale ist dabei mit der Tiegelzange über der Flamme zu bewegen.

b) Ein bis zwei Plättchen Kaliumhydroxid werden im anderen Reagenzglas in 2 bis 3 ml Wasser gelöst und mit etwa 2 bis 3 ml verdünnter Salpetersäure versetzt.

● *Beschreiben Sie das Aussehen der Nitrate! Untersuchen Sie ihre Löslichkeit! Vergleichen Sie mit der Bildung von Salzen anderer Säuren! Fassen Sie die chemischen Vorgänge in Gleichungen zusammen!*

S 17: Thermische Zersetzung von Kaliumnitrat

Schwerschmelzbares Reagenzglas (12 mm × 120 mm), Reagenzglashalter, Brenner, Holzspan, Schutzbrille.
Kaliumnitrat.

Wir setzen die Schutzbrille auf. Dann füllen wir eine Spatelspitze Kaliumnitrat in das Reagenzglas und erhitzen kräftig, bis das Salz schmilzt, und untersuchen das entweichende Gas mit einem glimmenden Holzspan.

Was stellen Sie fest?

Vorsicht! Nicht in das Reagenzglas hineinschauen, denn vom Span abfallende Holzkohle kann aus dem Glas herausgeschleudert werden. Unbedingt Schutzbrille tragen!

● *Geben Sie die Gleichung für den chemischen Vorgang an! Beachten Sie dabei, daß nur ein Drittel des im Molekül enthaltenen Sauerstoffs abgegeben wird!*

S 18: Herstellen einer Kältemischung

Becherglas (50 ml), kleines Reagenzglas (12 mm × 120 mm), Thermometer, kleiner Meßzylinder, Glasstab.
Ammoniumnitrat, Wasser.

Wir geben 10 ml Wasser in das Becherglas und messen dessen Temperatur. Dann lösen wir etwa 10 g Ammoniumnitrat unter schnellem Umrühren im Wasser und stellen die Temperatur der Lösung fest. In die Lösung wird ein Reagenzglas gestellt, in dem sich 2 bis 3 ml Wasser befinden.

Was beobachten Sie nach etwa 10 Minuten?

S 19: Nachweis des Nitrations

2 Reagenzgläser (16 mm × 160 mm), Reagenzglashalter, Tropfpipette, Spatel, Schutzbrille.
Nitrat, verdünnte Schwefelsäure, konzentrierte Schwefelsäure, Eisen(II)-sulfat.

Wir lösen eine Spatelspitze des Nitrats in 1 bis 2 ml destilliertem Wasser auf und säuern mit 3 bis 4 Tropfen verdünnter Schwefelsäure an. Dann versetzen wir die Lösung mit 1 ml frisch bereiteter, kaltgesättigter Eisen(II)-sulfatlösung und schütteln. An der Wandung des schräg gehaltenen Reagenzglases lassen wir mittels einer Tropfpipette etwa 1 ml konzentrierte Schwefelsäure herabfließen. Sie sammelt sich unterhalb der Lösung an. An der Berührungsfläche entsteht ein violettbrauner Ring, der die Anwesenheit von Nitrationen anzeigt.[1]

● *Führen Sie Kontrollversuche mit anderen Nitraten sowie Salzen anderer Säuren durch!*

Vorsicht! Konzentrierte Schwefelsäure wirkt stark ätzend! Schutzbrille tragen! Lediglich Pipette mit Gummisauger verwenden, auf keinen Fall mit dem Mund ansaugen!

S 20: Untersuchung der Löslichkeit von Phosphaten

3 Reagenzgläser (12 mm × 120 mm), Spatel.
Kalziumdihydrogenphosphat, Superphosphat, Zitronensäurelösung (2%ig), Kalkwasser.

a) Wir geben eine Spatelspitze Kalziumhydrogenphosphat und Superphosphat in je ein Reagenzglas und schütteln mit etwa 5 ml Wasser durch.

b) Dann fügen wir zu beiden Gläsern tropfenweise Kalkwasser hinzu, bis ein Niederschlag entsteht.

Was beobachten Sie bei Zugabe von Zitronensäure?

[1] Eisen(II)-sulfat reduziert Salpetersäure in schwefelsaurer Lösung zu Stickstoffmonoxid, das mit dem überschüssigen Eisen(II)-sulfat eine violettbraune Verbindung, Nitrosyleisen(II)-sulfat, bildet:

$$NO + FeSO_4 \rightarrow [Fe(NO)]SO_4$$

c) Schließlich versetzen wir mit Kalkwasser im Überschuß und prüfen erneut mit Zitronensäure.

● *Vergleichen Sie die Beobachtungen aus den Teilversuchen b) und c)! Versuchen Sie, die chemischen Vorgänge, die sich bei diesen beiden Teilversuchen nach Zugabe von Kalkwasser abspielen, in Gleichungen zusammenzufassen!*

S 21: Nachweis des Phosphations mit Ammoniummolybdat

2 Reagenzgläser (12 mm × 120 mm), Brenner, Schutzbrille.
Phosphatlösung, konzentrierte Salpetersäure, Ammoniummolybdatlösung.

Wir versetzen wenige Milliliter einer Ammoniummolybdatlösung tropfenweise mit konzentrierter Salpetersäure, bis sich der zunächst entstehende weiße Niederschlag im Überschuß des Fällungsmittels wieder löst.
Dann geben wir einige Tropfen Salpetersäure in die Phosphatlösung, gießen die beiden Lösungen ineinander und erwärmen vorsichtig (nicht kochen!), bis ein gelber Niederschlag von Ammoniumphosphormolybdat entsteht.

● *Führen Sie diesen Nachweis auch mit verdünnter Phosphorsäure und mit einem Volldünger durch!*

Vorsicht! Schutzbrille tragen, da konzentrierte Salpetersäure verwendet werden muß!

3. *Maßanalyse, Massenwirkungsgesetz*

S 22: Gehaltsbestimmung von verdünnter Natronlauge mit 0,1 n Salzsäure

Bürette, Becherglas (100 ml), Meßkolben (100 ml), Vollpipette (10 ml) mit Ansaugschlauch, Bogen Filterpapier als Unterlage, Glasstab.
0,1 n Salzsäure, etwa 2 n Natronlauge, Methylorange, destilliertes Wasser.

Wir pipettieren 10 ml der Natronlauge in den Meßkolben und füllen mit destilliertem Wasser bis zur Marke auf. Von dieser Lösung pipettieren wir 10 ml in das Becherglas, versetzen mit einigen Tropfen Methylorange und geben tropfenweise Salzsäure aus der Bürette hinzu, bis der Äquivalenzpunkt erreicht ist. Während der Säurezugabe ist die Flüssigkeit im Becherglas ständig mit dem Glasstab zu rühren.

● *Führen Sie drei solcher Bestimmungen durch, und berechnen Sie aus dem Durchschnitt der verbrauchten Salzsäuremenge die Konzentration der Natronlauge!*

S 23: Bestimmung des pH-Wertes von Salzlösungen

7 Reagenzgläser (12 mm × 120 mm), Spatel.
Unitestpapier, Stuphanpapier für verschiedene pH-Bereiche, Natriumchlorid, Natriumkarbonat, Aluminiumchlorid, Ammoniumsulfat, Superphosphat, Düngekalk, Kalidüngesalz, destilliertes Wasser.

Wir geben eine Spatelspitze der angegebenen Salze in je ein Reagenzglas, fügen 3 bis 4 ml destilliertes Wasser hinzu und ermitteln zunächst durch Eintauchen von Unitestpapier den ungefähren p-HWert. Dann wird der pH-Wert genauer mit einem Stuphanpapierstreifen für den entsprechenden Bereich bestimmt.

● *Vergleichen Sie das Verhalten der einzelnen Substanzen!*
Ordnen Sie diese in einer Tabelle nach saurer, neutraler und basischer Reaktion!

S 24: Bestimmung des Kalkbedarfs für einen sauren Boden

Becherglas (250 ml), Bürette, Glasstab.
0,1 n Natronlauge, 0,1 n Kaliumchloridlösung, Unitest- und Stuphanpapier, Probe eines sauren Bodens.

Wir schlämmen 20 g der Bodenprobe mit 50 ml 0,1 n Kaliumchloridlösung auf, lassen 10 Minuten stehen und rühren mehrfach um. Danach messen wir den pH-Wert der Aufschlämmung wie bei Versuch S 23. Aus der Bürette geben wir dann 1 ml 0,1 n Natronlauge zur Aufschlämmung, rühren etwa 20 Sekunden mit dem Glasstab und bestimmen nach einer Minute den pH-Wert. Das wiederholen wir so lange, bis der pH-Wert von 7 erreicht ist.

● *Wieviel kg Branntkalk werden auf 1 ha der Ackerfläche benötigt?*

Bei der Berechnung ist zu beachten, daß 1 ml 0,1 n Natronlauge 2,8 mg Kalziumoxid gleichzusetzen ist. Außerdem rechnet man die Bodenmasse von einem Hektar mit 3 000 000 kg. Der so ermittelte Wert ist noch mit einem empirischen Faktor 3,5 zu multiplizieren.

S 25: Untersuchung eines Dissoziationsgleichgewichtes

5 Reagenzgläser (12 mm × 120 mm), Becherglas (50 ml), Glasstab.
Kupfer(II)-chlorid, destilliertes Wasser, konzentrierte Salzsäure, Kaliumchlorid, Kaliumsulfat.

Wir stellen eine konzentrierte, dunkelgrüne Kupfer(II)-chloridlösung her, geben davon etwa je 2 ml in 3 Reagenzgläser und verdünnen jede Probe mit destilliertem Wasser, bis die Lösung gerade blaue Farbe angenommen hat.
Zur Lösung des ersten Glases geben wir etwa 1 ml konzentrierte Salzsäure, zur Lösung des zweiten Glases 1 bis 2 ml einer gesättigten Kaliumchloridlösung, zur Lösung im dritten Reagenzglas 1 bis 2 ml gesättigte Kaliumsulfatlösung.

● *Vergleichen Sie die Farbänderungen der Lösungen mit der Farbe der Ausgangslösung!*
Deuten Sie die Farbänderungen mit Hilfe der Lehre vom chemischen Gleichgewicht!

4. Chalkogene

S 26: Untersuchung der Eigenschaften des Schwefels

2 Reagenzgläser (12 mm × 120 mm), Brenner, Spatel, Wattebausch.
Schwefelblume, Wasser.

a) Stellen Sie Farbe, Geruch und Aggregatzustand des Schwefels fest!

b) Wir geben eine Spatelspitze Schwefelblume in ein Reagenzglas und schütteln mit 1 bis 2 ml Wasser.

● *Was können Sie über die Löslichkeit des Schwefels in Wasser aussagen?*
Welches Lösungsmittel für Schwefel ist Ihnen bekannt?

c) Wir füllen Schwefelblume etwa 2 cm hoch in ein trockenes Reagenzglas und erwärmen ganz allmählich bei sehr kleiner Flamme, bis der Schwefel zu sieden beginnt. Wir halten dabei das Reagenzglas von Zeit zu Zeit etwas schräg. Anschließend nehmen wir das Reagenzglas aus der Flamme und beobachten die Veränderungen des Schwefels beim Abkühlen, bis er erstarrt.

Beachten Sie dabei Farbe und Aggregatzustand des Schwefels!
Welche Veränderungen beobachten Sie nacheinander?

d) Nun verschließen wir die Glasmündung lose mit einem Wattebausch und halten das Reagenzglas beim Erhitzen fast waagerecht.

● *Was beobachten Sie an den oberen, kälteren Teilen des Reagenzglases? Fassen Sie die beobachteten Eigenschaften des Schwefels zusammen!*

S 27: Darstellung und Untersuchung von Eisensulfid

2 Reagenzgläser (16 mm × 160 mm), Becherglas (100 ml) mit Uhrglasschale zum Abdecken, Pipette, Reagenzglashalter, Eisendraht oder Stricknadel, Brenner, Uhrglasschale, Lupe, kleiner Magnet, Hornlöffel, Reibschale mit Pistill, Schutzbrille, Kartonstück.
Schwefelpulver, reines Eisenpulver, verdünnte Salzsäure, Bleiäthanatpapier (Bleiazetatpapier), Lackmuspapier, Natronlauge.

a) Wir mischen zwei Hornlöffel Schwefelpulver und einen Hornlöffel Eisenpulver (Massenverhältnis von Schwefel zu Eisen etwa 4:7) auf einem Stück Karton, ein kleiner Teil des Gemisches wird auf eine Uhrglasschale gebracht, mit einer Lupe betrachtet und mit einem Magneten untersucht.

Was stellen Sie fest?

b) Den größten Teil des Gemisches füllen wir in ein trockenes Reagenzglas und drücken es mit dem stumpfen Ende eines Bleistiftes fest. Wir spannen das Glas in einen Reagenzglashalter und stecken dann das glühende Ende einer Stricknadel schnell in das hergestellte Gemisch.

● *Was beobachten Sie dabei? Geben Sie den chemischen Vorgang in einer Gleichung wieder!*

c) Das erkaltete Reaktionsprodukt zerreiben wir im Mörser und untersuchen das entstehende Pulver mit Lupe und Magnet.

● *Vergleichen Sie die Beobachtungen mit denen von Versuch a)!*
Welche Schlußfolgerung ergibt sich?

d) Ein kleines Körnchen (nicht größer als 1 mm ∅) des Reaktionsproduktes von Teilversuch b) bringen wir in das Becherglas, geben einen Tropfen verdünnte Salzsäure darauf und bedecken das Becherglas mit einer Uhrglasschale. Nach etwa einer Minute wird die Uhrglasschale für kurze Zeit angehoben und der Geruch des entstehenden Gases durch Zufächeln festgestellt. Dann hängt man einen Streifen feuchtes Lackmuspapier und einen Streifen feuchtes Bleiäthanatpapier (Bleiazetatpapier) in das Becherglas und deckt sofort wieder zu. Wir beenden den Versuch durch Zugabe einiger Tropfen Natronlauge.

● *Welche Veränderungen zeigen sich an den Indikatorpapieren? Welche Schlußfolgerungen ergeben sich daraus? Stellen Sie die chemischen Gleichungen für die Vorgänge bei den Teilversuchen b) und d) auf!*

Vorsicht! Schwefelwasserstoff ist ein gefährliches Gift!

e) Geben Sie zum Rest des Ausgangsgemisches von Schwefel und Eisenpulver einige Tropfen Salzsäure.

● *Was beobachten Sie? Erläutern Sie an Hand der Beobachtungen den Unterschied zwischen einem Gemenge und einer Verbindung!*

S 28: Bildung von Kupfer(I)-sulfid

Reagenzglas (12 mm × 120 mm), Brenner, Stativ, Tiegelzange, Spatel. Kupferblech, Schwefelpulver.

Wir füllen eine Spatelspitze Schwefelpulver in das Reagenzglas und erhitzen den Schwefel zum Sieden. Dann halten wir mit der Tiegelzange einen Streifen dünnes Kupferblech in die Schwefeldämpfe.

● *Was beobachten Sie? Stellen Sie die Gleichung für den chemischen Vorgang auf!*

S 29: Darstellung von Schwefeldioxid aus Sulfiten und aus Anhydrit

3 Reagenzgläser (16 mm × 160 mm), 2 Reagenzgläser (16 mm × 160 mm) mit Seitenrohr, durchbohrter und undurchbohrter Gummistopfen, Reagenzglas (100 ml) mit Stopfen und Wattebausch, kleiner Gasentwickler (Abb. 124), Spatel, Reibschale mit Pistill, Schlauchstück, Gummigebläse, Brenner, Stativ, Schutzbrille, Draht mit Kerze.
Natriumsulfit oder Natriumhydrogensulfit, verdünnte Schwefelsäure, Lackmuspapier, Kohlepulver, Anhydrit oder wasserfreier Gips, Lackmuslösung, Glaswolle, Braunstein, Wasserstoffperoxid (5%ig), farbige Blüten.

a) Wir stellen die Apparatur nach Abbildung 130 zusammen und geben eine Spatelspitze Natriumsulfit oder Natriumhydrogensulfit



Abb. 130 Darstellung von Schwefeldioxid aus Sulfiten

und etwa 2 ml verdünnte Schwefelsäure in das Reagenzglas mit Seitenrohr. Wir lüften nach etwa einer Minute kurzzeitig den Wattebausch des Reagenzglases, prüfen das entweichende Gas mit feuchtem blauem Lackmuspapier und stellen seinen Geruch durch vorsichtiges Zufächeln fest.

Was beobachten Sie dabei?

● *Geben Sie die Gleichung für die Schwefeldioxidentwicklung an!*

b) Wir entfernen jetzt den Schwefeldioxidentwickler (in den Abzug stellen) und tauchen eine brennende Kerze in das Gas im großen Reagenzglas.

Was geschieht dabei?

Schließlich wird der Wattebausch des großen Reagenzglases entfernt, etwa 5 ml Wasser mit wenigen Tropfen Lackmuslösung hinzugegeben, mit dem passenden Stopfen verschlossen und geschüttelt.

Was beobachten Sie beim Entfernen des Stopfens?

Ein Drittel der beim Schütteln entstandenen Lösung geben wir in ein Reagenzglas und erhitzen vorsichtig.

● *Verändert sich dabei die Farbe? Prüfen Sie den Geruch durch Zufächeln! Wie lauten die chemischen Gleichungen für die Bildung und Zersetzung von schwefliger Säure?*

Zum zweiten Drittel der Lösung geben wir eine rote oder blaue Blüte und schütteln durch. Der Rest der Lösung wird mit einem Tropfen Kaliumpermanganatlösung versetzt.

Was stellen Sie fest?

c) Wir verreiben 2 Spatelspitzen Anhydrit und 2 Spatelspitzen Holzkohlepulver zusammen mit etwas Glaswolle in einem Mörser zu einem sehr feinem Pulver, füllen es in das Reagenzglas mit Seitenrohr und setzen die Apparatur nach Abbildung 131 zusammen. Dann erhitzen wir das Gemisch kräftig und leiten gleichzeitig einen schwachen Sauerstoffstrom darüber. Prüfen Sie das vorgelegte Wasser mit Lackmuspapier, mit Kaliumpermanganatlösung und auf seinen Geruch.

● *Welche Schlußfolgerungen ziehen Sie aus den Beobachtungen?*

d) Geben Sie eine Probe des Glührückstandes des Teilversuchs c) in ein Reagenzglas, schütteln Sie mit Wasser und geben Sie einige Tropfen Lackmuslösung hinzu!

Was stellen Sie fest?

● *Geben Sie auf Grund Ihrer Beobachtungen die chemische Gleichung an!*

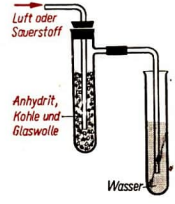


Abb. 131 Darstellung von Schwefeldioxid aus Anhydrit

S 30: Darstellung von Schwefeltrioxid und Schwefelsäure

Reagenzglas (16 mm × 160 mm) mit Seitenrohr und durchbohrtem Gummistopfen, 2 Winkelrohre, Verbindungsschlauch, großes Reagenzglas mit Gummistopfen, Wattebausch, Reagenzglas, Brenner, Gummigebläse, Spatel, Tiegelzange, Glasstab.
Pyrit, Glaswolle, rotes Eisenoxid oder Vanadin(V)-oxid, Aktivkohle, Bariumchloridlösung, Lackmuspapier.

a) Wir geben ein bis zwei Spatelspitzen Pyrit in das Reagenzglas mit Seitenrohr, geben auf die locker darüber geschichtete Glaswolle zwei Spatelspitzen rotes Eisenoxid oder Vanadin(V)-oxid und bauen die Apparatur nach Abbildung 132 zusammen. Nun blasen wir mit dem Gummigebläse einen mäßigen Luftstrom durch die Apparatur und erhitzen gleichzeitig den Boden des Reagenzglases auf dunkle Rotglut. Sobald in dem großen Reagenzglas weiße Nebel entstanden sind, beenden wir das Erhitzen.

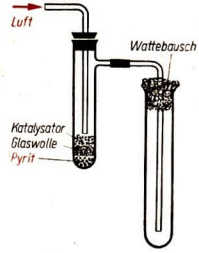


Abb. 132 Darstellung von Schwefeltrioxid

● *Geben Sie die chemischen Gleichungen für die Vorgänge bei Teilversuch a) an!*

b) Wir nehmen den Wattebausch aus dem großen Reagenzglas, füllen etwa 5 ml Wasser ein, verschließen mit einem Gummistopfen, schütteln kräftig und prüfen die entstandene Lösung mit Lackmuspapier und Bariumchloridlösung.

● *Was können Sie über die Löslichkeit des entstandenen Stoffes aussagen? Geben Sie die Gleichung für den abgelaufenen chemischen Vorgang in Ionenschreibweise an!*

S 31: Eigenschaften der Schwefelsäure

4 Reagenzgläser, Schutzbrille, Pipette, Holzspan, Brenner.
Konzentrierte Schwefelsäure, Natriumchlorid, Zucker, blaues Lackmuspapier, Bariumchloridlösung.

a) Wir füllen in ein Reagenzglas etwa 5 ml Wasser und geben mit der Pipette einige Tropfen konzentrierte Schwefelsäure hinzu. Prüfen Sie die Temperatur der entstehenden Lösung!

Was stellen Sie fest?

b) Wir legen einen Stoffrest auf das eine Uhrglas und einen Streifen Papier auf das andere und geben mit einer Pipette je 2 bis 3 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure auf die Stoffe.

Was beobachten Sie nach wenigen Minuten?

c) Wir geben 1 ml konzentrierte Schwefelsäure in ein Reagenzglas und tauchen einen Holzspan hinein.

Wie verändert sich der Holzspan?

d) Nun füllen wir 3 bis 4 Spatelspitzen Zucker in ein Reagenzglas und tropfen etwas konzentrierte Schwefelsäure zu. Dann erwärmen wir das Reagenzglas vorsichtig.

Was stellen Sie fest?

e) Wir geben eine Spatelspitze Natriumchlorid in ein Reagenzglas und setzen wenige Tropfen konzentrierte Schwefelsäure zu.
Prüfen Sie das entweichende Gas durch Zufächeln auf seinen Geruch und mit feuchtem blauem Lackmuspapier!

● *Stellen Sie die Gleichungen für die durchgeführten chemischen Vorgänge auf! Begründen Sie den Ablauf der Reaktion!*

f) Die verdünnte Lösung von Teilversuch a) versetzen wir mit wenigen Tropfen Bariumchloridlösung.

Was beobachten Sie?
● *Fassen Sie das Ergebnis in einer Gleichung zusammen!*

Vorsicht! Konzentrierte Schwefelsäure wirkt stark ätzend! Unbedingt Schutzbrille verwenden!

S 32: Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Metalle

5 Reagenzgläser (12 mm × 120 mm), kleine Porzellanschale, Tiegelzange, Brenner. Magnesiumspäne, Aluminiumblech, granuliertes Zink, Eisendraht, Kupferblech oder Kupfergranulat, verdünnte Schwefelsäure.

Wir geben je eine Probe des Metalls und 2 bis 3 ml der verdünnten Schwefelsäure in ein Reagenzglas und erwärmen.
Wenn Gasentwicklung auftritt, verschließen wir das Reagenzglas kurze Zeit mit dem Daumen und halten es dann mit der Öffnung an die Flamme.
Wir dampfen eine Probe der entstandenen Lösung ein, indem wir einige Tropfen davon in eine kleine Porzellanschale geben und die Schale mittels der Tiegelzange in die Flamme halten.

● *Geben Sie die Gleichungen für die beobachteten chemischen Vorgänge an! Vergleichen Sie mit dem Verhalten anderer Säuren gegenüber Metallen!*

S 33: Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Kupfer(II)-oxid

Reagenzglas (12 mm × 120 mm), kleine Porzellanschale, Tiegelzange, Spatel, Brenner. Kupfer(II)-oxid, verdünnte Schwefelsäure.

Wir geben eine Spatelspitze Kupfer(II)-oxid in das Reagenzglas, fügen einige Milliliter der verdünnten Schwefelsäure hinzu und erhitzen.

Was beobachten Sie?

Dann geben wir eine Probe der klaren Lösung in die Porzellanschale und erwärmen vorsichtig, indem wir die Schale mit der Tiegelzange in die Flamme halten.

● *Stellen Sie die Gleichung für den chemischen Vorgang auf!*

S 34: Salze der Schwefelsäure

5 Reagenzgläser (12 mm × 120 mm), schwerschmelzbares Reagenzglas, kleine Porzellanschale, Reibschale mit Pistill, Schraube, Spatel, Wattebausch, Brenner.
Natriumsulfat, Gips, Kupfersulfat, Bariumchloridlösung, verdünnte Salzsäure, Schmierfett, Wasser.

a) Wir geben eine Spatelspitze Natriumsulfat, Gips und Kupfersulfat in je ein Reagenzglas, fügen 2 bis 3 ml Wasser hinzu, schütteln und versetzen mit einigen Tropfen Bariumchloridlösung.

Was beobachten Sie?
● *Geben Sie die chemischen Vorgänge in der Ionenschreibweise wieder!*

b) Wir geben 2 bis 3 Spatellöffel Gipskristalle in das schwerschmelzbare Reagenzglas und erhitzen vorsichtig.

Was beobachten Sie an den kälteren Teilen des Reagenzglases?

Dann füllen wir das entstandene weiße Pulver in eine kleine Porzellanschale und geben tropfenweise Wasser hinzu, bis ein dicker Brei entstanden ist.

● *Ermitteln Sie die Temperaturveränderung des Breis, indem Sie die Außenseite der Schale mit der Hand berühren!*

Nun fetten wir eine Schraube ein und drücken sie in den Brei.

Was beobachten Sie, wenn Sie die Schraube nach dem Erstarren des Breis herausnehmen?

c) Wir verreiben einen Spatellöffel blaues Kupfersulfat in der Reibschale, füllen das Pulver in ein schwerschmelzbares Reagenzglas und erhitzen!

Beobachten Sie dabei die Farbe des Pulvers!

Dann verschließen wir das Glas mit einem Wattebausch. Nach dem Abkühlen geben wir tropfenweise Wasser hinzu.

● *Erklären Sie die Farbänderung!*

d) Untersuchen Sie eine Probe von Eisen(II)-sulfat in der gleichen Weise!

Tabelle 38 Chemische Elemente

Element	Symbol	Ordnungszahl	Atomgewicht	Element	Symbol	Ordnungszahl	Atomgewicht
Aktinium	Ac	89	[227]	Kurium	Cm	96	[247]
Aluminium	Al	13	26,98	Lanthan	La	57	138,92
Amerizium	Am	95	[243]	Lawrenzium	Lw	103	
Antimon	Sb	51	121,76	Lithium	Li	3	6,940
Argon	Ar	18	39,944	Lutetium	Lu	71	174,99
Arsen	As	33	74,91	Magnesium	Mg	12	24,32
Astat	At	85	[210]	Mangan	Mn	25	54,94
Barium	Ba	56	137,36	Mendelevium	Md	101	[256]
Berkelium	Bk	97	[249]	Molybdän	Mo	42	85,95
Beryllium	Be	4	9,013	Natrium	Na	11	22,991
Blei	Pb	82	207,21	Neodym	Nd	60	144,27
Bor	B	5	10,82	Neon	Ne	10	20,183
Brom	Br	35	79,916	Neptunium	Np	93	[237]
Chlor	Cl	17	35,457	Nickel	Ni	28	58,71
Chrom	Cr	24	52,01	Niob	Nb	41	92,91
Dysprosium	Dy	66	162,51	Nobelium	No	102	
Eisen	Fe	26	55,85	Osmium	Os	76	190,2
Einsteinium	Es	99	[254]	Palladium	Pd	46	106,4
Erbium	Er	68	167,27	Phosphor	P	15	30,975
Europium	Eu	63	152,0	Platin	Pt	78	195,09
Fermium	Fm	100	[253]	Plutonium	Pu	94	[242]
Fluor	F	9	19,00	Polonium	Po	84	[210]
Franzium	Fr	87	[223]	Praseodym	Pr	59	140,92
Gadolinium	Gd	64	157,26	Promethium	Pm	61	[147]
Gallium	Ga	31	69,72	Protaktinium	Pa	91	[231]
Germanium	Ge	32	72,60	Quecksilber	Hg	80	200,61
Gold	Au	79	197,0	Radium	Ra	88	[226]
Hafnium	Hf	72	178,50	Radon	Rn	86	[222]
Helium	He	2	4,003	Rhenium	Re	75	186,22
Holmium	Ho	67	164,94	Rhodium	Rh	45	102,91
Indium	In	49	114,82	Rubidium	Rb	37	85,48
Iridium	Ir	77	192,2	Ruthenium	Ru	44	101,1
Jod	J	53	126,91	Samarium	Sm	62	150,35
Kadmium	Cd	48	112,41	Sauerstoff	O	8	16
Kalifornium	Cf	98	[251]	Schwefel	S	16	32,066
Kalium	K	19	39,100	Selen	Se	34	78,96
Kalzium	Ca	20	40,08	Silber	Ag	47	107,880
Kobalt	Co	27	58,94	Silizium	Si	14	28,09
Kohlenstoff	C	6	12,011	Skandium	Sc	21	44,96
Krypton	Kr	36	83,80	Stickstoff	N	7	14,008
Kupfer	Cu	29	63,54	Strontium	Sr	38	87,63

Tabelle 38 Chemische Elemente (Fortsetzung)

Element	Symbol	Ordnungszahl	Atomgewicht	Element	Symbol	Ordnungszahl	Atomgewicht
Tantal	Ta	73	180,95	Wismut	Bi	83	209,00
Technetium	Tc	43	[99]	Wolfram	W	74	183,86
Tellur	Te	52	127,61	Xenon	Xe	54	131,30
Terbium	Tb	65	158,93	Ytterbium	Yb	70	173,04
Thallium	Tl	81	204,39	Yttrium	Y	39	88,92
Thorium	Th	90	232,05	Zäsium	Cs	55	132,91
Thulium	Tm	69	168,94	Zer	Ce	58	140,13
Titan	Ti	22	47,90	Zink	Zn	30	65,38
Uran	U	92	238,07	Zinn	Sn	50	118,70
Vanadin	V	23	50,95	Zirkonium	Zr	40	91,22
Wasserstoff	H	1	1,008				

Abbildungen

Bauernbild (6. Kapitelbild, 71), Dewag-Werbung Berlin (1. Kapitelbild, 1, 60, 7. Kapitelbild, 75, 93), Wolfgang Eisenhuth, Berlin (114), VEB Elektrochemisches Kombinat Bitterfeld (38, 58), VEB Farbenfabrik Wolfen (56, 8. Kapitelbild, 106), Louis Held, Weimar (2), Herbert Hensky, Berlin-Rahnsdorf (Titelbild), Humboldt-Universität Berlin, Institut für Geschichte der Medizin und Naturwissenschaften (3), Helmut Körner, Dresden (104, 111), Werner Kraschewski, Güstrow (122), Heinz Krüger, Berlin-Falkensee (105), VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht" (46, 48, 50, 63, 64), Heinz Meusel, Halle/Saale (3. Kapitelbild), Volk und Wissen Volkseigener Verlag, Bildstelle, Berlin (6, 7, 83), Zentralbild Berlin (4, 2. Kapitelbild, 9, 15, 16, 31, 4. Kapitelbild, 34, 5. Kapitelbild, 45, 68, 110).

Abbrand 169, 173
Abscheider 85, 86
Absorptionstürme 94, 172, 173
Abstumpfung 137
Achterschale 35, 36, 38
Aktinidengruppe 18
Aktivierungsenergie 179
Alkalimetalle 8, 10, 16, 52–59
–, Hydroxyde 53
–, Ionen 113
Alkalimetrie 149
Alkalisinterphosphat 102, 106, 115
Aloxydierung 66, 67
Aluminium 62, 63, 64, 65–67
–, Amalgam 64
– -herstellung 65–67
– -hydroxid 19, 20, 64, 65
– -ionen 115
– -oxid 19, 20, 64, 65
– –, Elektrolyse 65, 66
–, Verwendung 66
Ammoniak 56, 57, 59, 74–86, 87, 88, 89, 104, 118, 206
–, Analyse 75
–, Eigenschaften 75–77
–, großtechnische Herstellung 81 bis 86
–, katalytische Oxydation 93, 94
– -Kontaktofen 84, 85, 86
–, Produktion in der DDR 104
–, Synthese 75, 77–81, 86, 103
– -Soda-Verfahren 56, 57, 59
– -Verbrennungsöfen 93, 94
–, Verwendung 85
– -wasser 75, 76
Ammonium-äthandiatlösung 62, 110
– -chlorid 56, 57, 59, 87, 89, 118
– -hydroxid 76, 77, 87, 88
– –, Dissoziationskonstante 134
– -ion 77, 88, 89, 111, 112, 194, 207
– -karbonat 87
– -nitrat 95, 96, 112
– -oxalatlösung s. Ammoniumäthandiatlösung
– -salze 88, 89, 207
– -sulfat 87, 88, 104, 105, 111, 112, 113, 118, 119, 178
– -verbindungen 87–89
Ammonsulfat s. Ammoniumsulfat
amphoter 20, 64
Amphoterie 64, 65
Am-Sup-Ka 118, 119
Anhydrit 155, 164, 169, 170, 173, 174, 175, 176, 178
Antimon 72
Apatit 97, 101, 102, 103, 105
Äquivalentgewicht 125, 126, 150, 151
Äquivalenzpunkt 146, 149, 150
Argon 10, 11
Arsen 72
Äthansäure, Dissoziationskonstante 134
Atom-bau 27–38
– -bindung 44–46
– – mit partiellem Ionencharakter 46
– -gewicht 33, 34, 125
– -kern 28, 32, 33
– -modell, Rutherford-Bohrsches 28–31
– -radien der Alkalimetalle 52, 53
– –, der Erdalkalimetalle 60
– -verbindungen, Wertigkeit 45
Austauschadsorption 109, 110
Außenelektronen 36, 37, 40, 42
Avogadro Amadeo 78
Azidimetrie 149

Barium 11, 12
– -hydroxid 61
– -ion 177
– -karbonat 61, 177
– -sulfat 177
Barytwasser 61
Basen 9, 53, 61
Bauxit 65, 66
–, Aufschluß 65
Beryllium 11, 12
Bindungswertigkeit 45
Blei 67, 68, 69
– -glanz 161
– -hydroxid 68
– -(IV)-ion 68
– -kammerverfahren 175, 176, 180
– -(IV)-oxid 68
– -papier 159
– -sulfid 159
Boden-auszug 110
– -kolloide 109, 110, 112, 116, 117
– -luft 108, 117
–, Nährstoffgehalt 110
– -reaktion 108, 109, 110, 113, 114, 117
– -untersuchung 108–110
Bodenwasser 108, 109, 110
Bohr, Niels 29, 30, 31
Bor 14, 62, 63
– -gruppe 16, 62–67
Bosch, Karl 81
Branntkalk 116, 118, 119
Brom 8

Chadwick, James 32
Chalkogene 16, 153–155
Chemieprogramm 104
chemische Bindung 39–50
chemisches Gleichgewicht 79, 80, 81, 82, 130
Chilesalpeter 73
Chlor 8
Chloridion 40, 41, 42, 43, 116, 191
Curie, Marie 27
Curie, Pierre 27

Dalton, John 28
Destiller 57, 58
Diaphragmaverfahren 55, 56
Dielektrizitätskonstante 128, 129
Dihydrogenphosphate 101
Dipol 128
Dissoziation, elektrolytische 127, 128, 129, 130, 133, 135
– –, des Wassers 138–140
– –, von Ammoniumhydroxid 136 bis 137
– –, von Kupfer(II)-chlorid 135 bis 136
Dissoziations-gleichgewicht 135, 148
– -grad 142
– -konstante 133, 134, 138, 142, 148, 149
Döbereiner, Johann Wolfgang 13
Downszelle 54
Drehfilter 57, 58
Drehrohr-ofen 169, 170, 173, 175
– -röstofen 168, 169, 173
Druckbehälter 65
Druckwasserwäsche 82, 84, 86
Düngekalk 113
Düngemittel 107–120
–, anorganische 111–119
–, organische 111
Düngermischungen 117–119

Edelgase 10, 11, 16
–, Atombau 35

Edelgasschale 35, 36, 37
Eisen-(III)-ionen 194
– -(II)-sulfat 178
– -sulfid 161, 162, 213
Eka-Silizium 25
Elektrolyse- von geschmolzenem Natriumchlorid 54
–, von Natriumchloridlösung 55, 56
– -zelle 55
Elektrolyte, mittelstarke 134
–, schwache 129, 130, 133, 134, 135, 148, 149
–, starke 129, 130, 133, 134, 135, 145, 148, 163
Elektronen 29, 30
–, Abgabe 40
–, Aufnahme 41
– -austausch 50
– -hülle 29, 30
– -oktett 34, 35, 36, 45
– -paarbindung 44, 45, 46
– -schalen 30, 35, 36
– -schreibweise 42
– -übergang 48
– -wolke 31
– -zahl 29
Elektrofilter 170, 173
elektrostatische Anziehung 42, 47
Elementarzellen 43
Elementengruppe 8–12
Emgekali 115, 119
Entschwefelung 83, 86
Erdalkalien 11
Erdalkalimetalle 11, 12, 16, 59–67
–, Hydroxide 60, 61
–, Ionen 62, 113
–, Sulfate 62
Erze, sulfidische 161, 164, 165, 173, 176, 182

Fällturm 57, 58
Fällungsmittel 144
Fällungsreaktion 144
Feinreinigung 82, 86
Flammenfärbung, Alkalimetalle 54, 203
–, Erdalkalimetalle 62, 203
Fluor 8
Füllkörper 84, 172

Gallium 62, 63, 64
– -hydroxid 64
Gasreinigung 170, 171
GAY-LUSSAC, JOSEPH LOUIS 78
Gegenstrom 83, 172
Generatorgas 81
Germanium 24, 67, 68, 69
– -(II)-ion 68
– -(IV)-verbindungen 68
Gesetz der Periodizität 14–16, 18, 22
Gift 99
Giftgesetz 99
Gips 176, 177, 178
– -Schwefelsäure-Verfahren 169
Gitter-konstante 43
– -typ 43
Gleichgewichts-konstante 132, 134, 138, 142
– -reaktion 133, 166
gleichioniger Zusatz 136, 143
Grammäquivalent s. Val
Grammatom 125
Grunddünger 112, 114, 115, 116
GULDBERG, CATO MAXIMILIAN 132

Haber-Bosch-Verfahren 81, 85
HABER, FRITZ 81
Halbmetalle 18, 182
Halogene 8, 16
Halogenenwasserstoffe 8
Hauptgruppen 16, 17, 18
HEISENBERG, WERNER 32
Helium 10, 11
– -ionen 28
heterogenes System 130
homogenes System 130, 133, 167
HUMBOLDT, ALEXANDER VON 78
Hydratation 129
Hydrathülle 129
Hydrogen-phosphate 101
– -sulfate 176
– -sulfidionen 158
Hydrolyse 113, 144, 147–149
Hydroxidionen 108, 109, 147, 148
hygroskopisch 163

Indikatoren 140, 146, 147, 149, 150
Indikatorpapier 110, 141
Indium 62, 63, 64
– -hydroxid 64
Ionen-adsorption 109
– -austausch 109
– -beziehung 41–44, 46, 53
– -bildung 40, 41, 43
– -bindung s. Ionenbeziehung
– -gitter 42, 43
– -kristall 42, 43
–, Ladung 38
– -molekül 42
–, negativ geladene 40
–, positiv geladene 40
– -radien der Alkalimetalle 52, 53
– – der Erdalkalimetalle 60
Ionen-reaktionen 135
– -verbindungen 43, 44, 48
– -wertigkeit 38
Isotope 33, 34
IWANENKO, DMITRI DIMITRIJEWITSCH 32

Jod 8, 181
Jodidion 181

Kainit 119
Kallammonsalpeter 118, 119
Kalidüngemittel 111, 115–116
Kalilauge 9
Kalium 8, 9, 10, 115
– -chlorid 115, 118
– -hydroxid 9
– -ionen 110, 116, 193, 204
– -nitrat 96, 118, 209
– -nitrit 96
– -oxid 118
– -perchlorat 53
– -sulfat 115, 176, 178
Kalk-ammonsalpeter 96, 104, 105, 112, 113, 119
– -düngemittel 111, 116–117, 119
– -gehalt des Bodens 109, 110
– -stickstoff 104, 105, 119
– -wasser 188
Kältemischung 210
Kalziniertrommel 57, 58
Kalzium 11, 12, 116, 188, 202
– -äthandiat 62
– -dihydrogenphosphat 113, 114, 118
– -hydrogenphosphat 114
– -hydroxid 12, 114, 116, 117
– – Dissoziationskonstante 134
– -ion 110, 116, 117, 194, 204
– -karbonat 61, 112, 116, 118, 189
– -oxid 116, 117, 118
– -sulfat 113, 165, 169, 176, 177
Karbidkalkhydrat 116
Karbonationen 177, 192
Katalysator 166, 167, 170, 171, 179, 180
– -gifte 180
Katalyse 179–180
–, heterogene 180
–, homogene 180
katalytische Oxydation 93, 112
Kernladung 28, 69, 70
Kernladungszahl 30, 32
Kieselsäure 20
Kieserit 178
KNIETSCH, RUDOLF THEOPHIL 167
Kohlen-dioxid 187
– -disulfid 156, 157
– -säure, Darstellung 186
– –, Dissoziationskonstante 134
– -saurer Kalk 116
– -stoff 11, 12, 186
– – -gruppe 16
Kompressor 84, 86
Kontakt-anlage 171
– -ofen 171, 172, 173
– -rohre 172
– -verfahren 168, 171, 172, 173, 174, 175
Konvertierung 81, 83
Konzentration 122
Konzentrationsmaße 122–127

konzentrierte Kalisalze 115
Kopfdünger 112, 114, 115, 116, 118
Korrekturfaktor 126, 135
KOSSEL, WALTER 42
Kreislaufprinzip 85
Kristall-soda 59
– -wasser 176
Kryolith 65
Krypton 10, 11
K-Schale 34
KÜHNE, H. 169
Kupfer-(II)-chlorid 189
– -gruppe 17
– -kies 161, 175
– -schiefer 161
– -(I)-sulfid 162, 214
– -sulfat 176, 178, 179

Lackmus 147
Lanthanidengruppe 18
LE CHATELIER, HENRY LOUIS 80
Leunakalk 116
Lithium 9, 10
Löschkalk 116, 118
Löschtrommel 57, 58
Löslichkeitsprodukt 142–144
Lösungen 122
Löten 208
Lötstein 89
Luft 73
Luftschutzmaßnahmen 100

Magnesium 11, 12, 202
– -ammoniumphosphat 102
– -hydroxid 61
– -oxid 19, 118
– -sulfat 165, 176
Massenwirkungsgesetz 121, 130–144, 148, 167
Massenprozente 122, 124, 125, 127, 151
Massenzahl 33, 34
Maßanalyse 149–151
Mehrnährstoffdünger 117–119
MENDELEJEW, DMITRI IWANOWITSCH 7, 14, 15, 16, 23, 24, 34
Mendelevium 14
Meniskus 150, 196
Meßgeräte, Handhabung 196–197
Meßkolben 124
Metallcharakter 18, 53
Metalle 37
– der Kohlenstoffgruppe 67–69
Metallhalogenide 8
metallische Bindung 46, 47, 52, 60
Methylorange 147
Methylrot 147
MEYER, LOTHAR 7, 13, 14, 16
Mg-Phosphat 102, 106, 113, 114, 115, 119
Milligrammäquivalent s. Millival
Millival 150
Mischgas 81, 83
Mischkatalysator 82, 85
Mischungskreuz 122, 123
Mischungstafel 119
Mol 125
Molarität 124, 127
Mole, Zahl 124
Molekulargewicht 124, 125, 126
MÜLLER, WOLFGANG J. 169
Müller-Kühne-Verfahren 169, 170, 174

Nährstoffgehalt 111, 112
Nährstoffkarten 110
Nanometer 43
Natrium 8, 9, 10
– -aluminat 19
– -Amalgam 55
– –, Hydrolyse 148
– -chlorid 118
– – -kristall 42, 43
–, Herstellung 54
– -hydrogenkarbonat 56, 57, 59
– -hydroxid 9, 19
– -ion 40, 41, 42, 43, 129, 193
– -karbonat 56–59
– -nitrat 96, 112, 113
– -nitrit 96
– -oxid 19
– -sulfat 176, 178
– -sulfid 162
Natronlauge 9, 55, 56
Natronsalpeter 96, 104, 105, 112, 113, 119
Nebengruppe 16, 18
Neon 10, 11
Neutralisation 144–147
Neutralisations-analyse 149, 150, 151, 198–201
– -kurve 146, 147
– -vorgang 145
Neutron 32, 34
Neutronenzahl 33
Nichtmetalle 37
Niederschlagselektroden 170
Nitratdünger 112
Nitrate 90, 92, 95, 112, 119, 209
Nitrationen 90, 95, 96, 111, 112, 192, 210
Nitrophoska 118
Normalität 125, 126, 127, 151
Normallösungen 126, 149, 151
Nukleonen 32
– -zahl 33, 34

Oktettregel 37, 38, 45, 46
Ordnungszahl 16, 18, 29, 32, 38
Ostwald-Verfahren 92, 94
OSTWALD, WILHELM 92
Oxide, Charakter 19–21
Oxydation 48, 49, 50
Oxydations-mittel 48, 49, 50, 91, 92, 167, 182
– -stufe 48, 50, 182
Oxydations-vorgang 48
– -zahl 48
PAULING, LINUS 47
Perchlorsäure 20
Perioden 16
Periodennummer 36
Periodensystem der Elemente 7–38
–, Aufbau 16–18
–, Bedeutung 23
–, Gesetzmäßigkeiten 18–22
–, historische Entwicklung 12–16
–, Verteilung der Metalle und Nichtmetalle 18
Pflanzennährstoffe 111, 113, 116
Phenolphthalein 147
Phosphatdüngemittel 101, 104–106, 111, 113–115
–, Produktion in der DDR 104
Phosphate 101, 102, 210
Phosphat-ionen 101, 102, 113, 114, 115, 192, 211
– -mineralien 97, 102, 104
Phosphor 72, 97–100, 104, 105, 113, 114
– -brandbomben 99, 100
– -industrie der DDR 104–106
–, Modifikationen 97, 98
– -pentoxid 98, 100, 101, 102, 118
–, roter 97, 98, 99, 100
– -säure 20, 100, 101, 102, 119
– –, Dissoziation 100
– –, Dissoziationskonstante 134
– –, Salze der 101–103
– schwarzer 97, 98
– -verbindungen 104, 105
–, Verwendung 99
–, weißer 97, 98, 99, 100
Phosphorit 97, 101, 102, 103
pH-Wert 138–142, 145, 146, 211
Polonium 154, 155
Portlandzement 169, 170
Prinzip von LE CHATELIER 79–81, 130
Protonen 32, 34
– -zahl 32, 33
Pyrit 161, 164, 165, 168, 169, 175, 176

Quecksilberverfahren 55, 56

Radium 11, 12, 27
Reaktionsgeschwindigkeit 79, 81, 131, 132, 167, 179
Redox-gleichung 49
– -vorgang 39–50, 182
Reduktion 9, 48, 50
Reduktions-mittel 48, 49, 50, 52, 60, 182
– -vorgang 48
Reform-Kali 115, 119
Reinnährstoffgehalt 111, 112
Rohsalze 115
Rösten 164, 165, 166
Röstgase 16

Röstverfahren 168
Rubidium 9, 10
Rührwerksbottiche 65
RUTHERFORD, ERNEST 28, 29, 30, 31, 32

Salmiak 87
– -geist 76
Salpetersäure 89–95, 104
–, Eigenschaften 90–92
–, konzentrierte 90–92
–, technische Herstellung 92–94
– verdünnte 90
–, Verwendung 95
salpetrige Säure 96
Salzsäureprobe 110
Sättiger 57, 58
Satz von AVOGADRO 77, 78
Sauerstoff 154, 155
– -atom, Modell 30
Säureanhydride 20
Schachtofen 57, 58
Schalenaufbau 34–36
Scheidewasser 95
Schellbachstreifen 150
Schlempekaliphosphat 118
Schmelzflußelektrolyse 65
Schwefel 153, 154, 155–157, 158, 160, 161, 162, 163, 182
– -dioxid 160, 163, 164, 165, 166, 167, 168, 172, 174, 176, 214
–, Eigenschaften 155–157
– -gruppe 154
–, monokliner 156
–, Oxydationsstufen 181–182
–, Produktion der DDR 155
–, rhombischer 156, 157
– saures Kali 115, 119
– -säure 153, 157, 161, 163, 164, 166, 167, 168, 171, 172, 174, 175, 176, 180, 182
– –, Eigenschaften 20, 163, 216
– –, Produktion in der DDR 174–176
– -trioxid 165, 166, 167, 168, 172, 174
– –, Darstellung 216
– -verbindungen 155
–, Verwendung 157
–, Vorkommen 155
– -wasserstoff 158, 159, 160, 162, 182
– –, Dissoziation 158, 159
– – -säure 159, 160, 161
schweflige Säure 164, 165, 182
Schwermetallsulfide 161
Selen 154, 155, 182, 183
– -dioxid 183
– -säure 183
– -trioxid 183
– -wasserstoff 183
selenige Säure 183
Silberchlorid, Dissoziationsgleichgewicht 142
–, Fällung 144
Silizium 11, 12
Sodaherstellung 56–59, 203
Sprühkatoden 170
Stickstoff 72–74, 75, 76, 78, 79, 80, 111, 112, 118
– -dioxid 91, 92, 93, 94
– -düngemittel 104, 111–113
– – -industrie der DDR 105
– –, Produktion in der DDR 104
–, Eigenschaften 73, 74
–, Gewinnung 73, 74, 205
– -gruppe 16, 72–74
– -industrie der DDR 103–104
– -molekül 78
– -monoxid 92, 93, 94
– -pentoxid 89
Strontium 11, 12
Stuphanpapier 141, 142
Sublimation 157
Sulfate 164, 176–179, 218
–, thermische Zersetzung 165, 166, 168
–, Vorkommen 176
– -ion 176, 177, 191
Sulfide 159, 160, 161–163
Sulfidionen 158, 162, 163
Superphosphat 101, 102, 104, 113, 114, 115, 119, 176
Sylvinit 115, 119
Synthesegas 82, 83, 84, 95, 168, 171, 172

Tellur 154, 155, 182, 183
Thallium 62, 63, 64, 65
– -hydroxid 64
thermischer Aufschluß 102, 103, 106
Thomasphosphat 115, 119
Tiefkühler 85, 86
Titration 150, 151
Titrieren 149
Triadenlehre 12, 13
Trikalziumphosphat 101, 114
Trimagnesiumphosphat 113
Trockenturm 171, 173
Turmverfahren 175, 176, 180

Übergangselemente 17
umkehrbare Reaktion 75
Umschlagsbereich 142, 146, 147
Unitestpapier 140, 142
Universalindikatoren 141, 142

Val 125, 150
Valenzelektronen 40, 42, 46, 47, 52, 60
VEB Bergbau- und Hüttenkombinat „Albert Funk", Freiberg 161, 175, 176
VEB Chemiefaserwerk „Friedrich Engels" Premnitz 175
VEB Chemiefaserwerk Schwarza „Wilhelm Pieck" 175
VEB Chemiewerk Coswig 105, 175
VEB Chemiewerk „Friedlieb Ferdinand Runge" Oranienburg 175
VEB Chemiewerk Lauta 66
VEB Chemiewerk Nünchritz 175
VEB Chemische Fabrik Heinrichshall 175
VEB Elektrochemisches Kombinat Bitterfeld 56, 66, 104, 105
VEB Fahlberg-List Magdeburg 175
VEB Farbenfabrik Wolfen 104, 105
VEB Kalk- und Phosphatwerk Steudnitz 106
VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht" 71, 82, 103–104, 105
VEB Mansfeld Kombinat „Wilhelm Pieck" 175
VEB Phosphatwerk Rüdersdorf 106
VEB Schwefelsäure- und Superphosphatwerk Salzwedel 105, 175
VEB Sodawerke „Karl Marx" Bernburg 57
VEB Sodawerke Staßfurt 57
VEB Stickstoffwerk Piesteritz 104, 105
Verdrängungsreaktion 187
Volumengesetz 77, 78
Volumenprozente 123, 124, 127

WAAGE, PETER 132
Wärmeaustauscher 83, 86, 172, 173
Waschtürme 184
Wasser, Dissoziationskonstante 138, 139
–, Ionenprodukt 138, 139, 146
– -gas 81
– -molekül 127, 128
Wasserstoff-atom 30, 31
– -ionen 108, 109, 110, 113, 147, 148, 158
– – -konzentration 139, 140, 145, 148
– -kontaktofen 83, 84, 86
Wertigkeit 21, 22, 38, 45, 125
–, Bindungs- 45
–, Ionen- 38
–, stöchiometrische 21, 22, 125
– – gegenüber Sauerstoff 21
– – gegenüber Wasserstoff 22
WINKLER, CLEMENS 24, 25, 167
– -Generator 85, 86
Wismut 72

Xenon 10, 11

Zäsium 9, 10
Zersetzerzelle 55
Zink-blende 161, 175, 176
– -nitrat 208
Zinn 67, 68, 69
– -(II)-verbindungen 68
– -(IV)-verbindungen 68
Zulaufbürette 149

	I. GRUPPE		II. GRUPPE		III. GRUPPE		IV. GRUPPE	
	Haupt-gruppe	Neben-gruppe	Haupt-gruppe	Neben-gruppe	Haupt-gruppe	Neben-gruppe	Haupt-gruppe	Neben-gruppe
1. Periode	1 H 1,0080							
2. Periode	3 Li 6,940		4 Be 9,013		5 B 10,82		6 C 12,011	
3. Periode	11 Na 22,991		12 Mg 24,32		13 Al 26,98		14 Si 28,09	
4. Periode	19 K 39,100		20 Ca 40,08			21 Sc 44,96		22 Ti 47,90
		29 Cu 63,54		30 Zn 65,38	31 Ga 69,72		32 Ge 72,60	
5. Periode	37 Rb 85,48		38 Sr 87,63			39 Y 88,92		40 Zr 91,22
		47 Ag 107,880		48 Cd 112,41	49 In 114,82		50 Sn 118,70	
6. Periode	55 Cs 132,91		56 Ba 137,36			57* La 138,92		72 Hf 178,50
		79 Au 197,0		80 Hg 200,61	81 Tl 204,39		82 Pb 207,21	
7. Periode	87 Fr ⟨223⟩		88 Ra ⟨226⟩			89** Ac ⟨227⟩		

*Lanthaniden	58 Ce 140,13	59 Pr 140,92	60 Nd 144,27	61 Pm ⟨147⟩	62 Sm 150,35	63 Eu 152,0	64 Gd 157,26
**Aktiniden	90 Th 232,05	91 Pa ⟨231⟩	92 U 238,07	93 Np ⟨237⟩	94 Pu ⟨242⟩	95 Am ⟨243⟩	96 Cm ⟨247⟩

V. GRUPPE		VI. GRUPPE		VII. GRUPPE		VIII. GRUPPE	
Haupt-gruppe	Neben-gruppe	Haupt-gruppe	Neben-gruppe	Haupt-gruppe	Neben-gruppe	Haupt-gruppe	Nebengruppe
						2 He 4,003	
7 N 14,008		8 O 16		9 F 19,00		10 Ne 20,183	
15 P 30,975		16 S 32,066		17 Cl 35,457		18 Ar 39,944	
	23 V 50,95		24 Cr 52,01		25 Mn 54,94		26 Fe 55,85 / 27 Co 58,94 / 28 Ni 58,71
33 As 74,91		34 Se 78,96		35 Br 79,916		36 Kr 83,80	
	41 Nb 92,91		42 Mo 95,95		43 Tc ⟨99⟩		44 Ru 101,1 / 45 Rh 102,91 / 46 Pd 106,4
51 Sb 121,76		52 Te 127,61		53 J 126,91		54 Xe 131,30	
	73 Ta 180,95		74 W 183,86		75 Re 186,22		76 Os 190,2 / 77 Ir 192,2 / 78 Pt 195,09
83 Bi 209,00		84 Po ⟨210⟩		85 At ⟨210⟩		86 Rn ⟨222⟩	

65 Tb 158,93	66 Dy 162,51	67 Ho 164,94	68 Er 167,27	69 Tm 168,94	70 Yb 173,04	71 Lu 174,99
97 Bk ⟨249⟩	98 Cf ⟨251⟩	99 Es ⟨254⟩	100 Fm ⟨253⟩	101 Md ⟨256⟩	102 No	103 Lw

Die Zahlen in Klammern beziehen sich jeweils auf ein Isotop dieses Elementes.

03 09 55 – 4