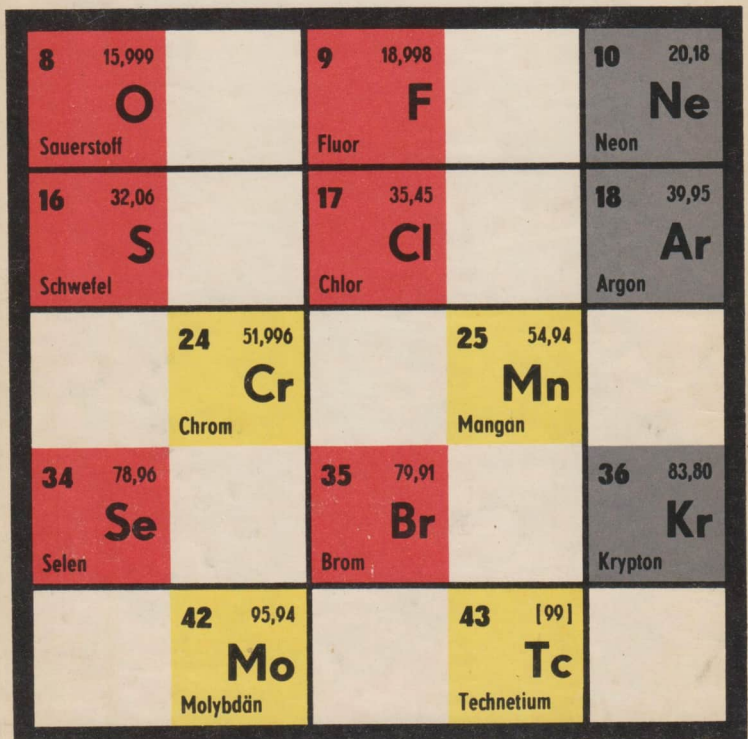
CHEMIE 9

Vorbereitungsklassen



Periode	Protonenzahl = Kernladungszahl	Element		Elektronenzahl der Schale						
		Name	Symbol	K	L	M	N	O	P	Q
1	1	Wasserstoff	H	1						
	2	Helium	He	2						
2	3	Lithium	Li	2	1					
	4	Beryllium	Be	2	2					
	5	Bor	B	2	3					
	6	Kohlenstoff	C	2	4					
	7	Stickstoff	N	2	5					
	8	Sauerstoff	O	2	6					
	9	Fluor	F	2	7					
	10	Neon	Ne	2	8					
3	11	Natrium	Na	2	8	1				
	12	Magnesium	Mg	2	8	2				
	13	Aluminium	Al	2	8	3				
	14	Silizium	Si	2	8	4				
	15	Phosphor	P	2	8	5				
	16	Schwefel	S	2	8	6				
	17	Chlor	Cl	2	8	7				
	18	Argon	Ar	2	8	8				
4	19	Kalium	K	2	8	8	1			
	20	Kalzium	Ca	2	8	8	2			
	21	Skandium	Sc	2	8	8+1	2			
	22	Titan	Ti	2	8	8+2	2			
	23	Vanadin	V	2	8	8+3	2			
	24	Chrom	Cr	2	8	8+4	2 *			
	25	Mangan	Mn	2	8	8+5	2			
	26	Eisen	Fe	2	8	8+6	2			
	27	Kobalt	Co	2	8	8+7	2			
	28	Nickel	Ni	2	8	8+8	2			
	29	Kupfer	Cu	2	8	8+9	2 *			
	30	Zink	Zn	2	8	8+10	2			
	31	Gallium	Ga	2	8	18	3			
	32	Germanium	Ge	2	8	18	4			
	33	Arsen	As	2	8	18	5			
	34	Selen	Se	2	8	18	6			
	35	Brom	Br	2	8	18	7			
	36	Krypton	Kr	2	8	18	8			
5	37	Rubidium	Rb	2	8	18	8	1		
	38	Strontium	Sr	2	8	18	8	2		
	39	Yttrium	Y	2	8	18	8+1	2		
	40	Zirkon	Zr	2	8	18	8+2	2		
	41	Niob	Nb	2	8	18	8+3	2 *		
	42	Molybdän	Mo	2	8	18	8+4	2 *		
	43	Technetium	Tc	2	8	18	8+5	2		
	44	Ruthenium	Ru	2	8	18	8+6	2 *		
	45	Rhodium	Rh	2	8	18	8+7	2 *		
	46	Palladium	Pd	2	8	18	8+8	2 *		
	47	Silber	Ag	2	8	18	8+9	2 *		
	48	Kadmium	Cd	2	8	18	8+10	2		
	49	Indium	In	2	8	18	18	3		
	50	Zinn	Sn	2	8	18	18	4		
	51	Antimon	Sb	2	8	18	18	5		
	52	Tellur	Te	2	8	18	18	6		
	53	Jod	J	2	8	18	18	7		
	54	Xenon	Xe	2	8	18	18	8		

Periode	Protonenzahl = Kernladungszahl	Element		Elektronenzahl der Schale						
		Name	Symbol	K	L	M	N	O	P	Q
6	55	Zäsium	Cs	2	8	18	18	8	1	
	56	Barium	Ba	2	8	18	18	8	2	
	57	Lanthan	La	2	8	18	18	8+1	2	
	58	Zer	Ce	2	8	18	18+1	8+1	2	
	59	Praseodym	Pr	2	8	18	18+2	8+1	2	
	60	Neodym	Nd	2	8	18	18+3	8+1	2 *	
	61	Promethium	Pm	2	8	18	18+4	8+1	2 *	
	62	Samarium	Sm	2	8	18	18+5	8+1	2 *	
	63	Europium	Eu	2	8	18	18+6	8+1	2 *	
	64	Gadolinium	Gd	2	8	18	18+7	8+1	2	
	65	Terbium	Tb	2	8	18	18+8	8+1	2	
	66	Dysprosium	Dy	2	8	18	18+9	8+1	2	
	67	Holmium	Ho	2	8	18	18+10	8+1	2	
	68	Erbium	Er	2	8	18	18+11	8+1	2	
	69	Thulium	Tm	2	8	18	18+12	8+1	2 *	
	70	Ytterbium	Yb	2	8	18	18+13	8+1	2 *	
	71	Lutetium	Lu	2	8	18	18+14	8+1	2	
	72	Hafnium	Hf	2	8	18	32	8+2	2	
	73	Tantal	Ta	2	8	18	32	8+3	2	
	74	Wolfram	Wo	2	8	18	32	8+4	2	
	75	Rhenium	Re	2	8	18	32	8+5	2	
	76	Osmium	Os	2	8	18	32	8+6	2	
	77	Iridium	Ir	2	8	18	32	8+7	2	
	78	Platin	Pt	2	8	18	32	8+8	2 *	
	79	Gold	Au	2	8	18	32	8+9	2 *	
	80	Quecksilber	Hg	2	8	18	32	8+10	2	
	81	Thallium	Tl	2	8	18	32	18	3	
	82	Blei	Pb	2	8	18	32	18	4	
	83	Wismut	Bi	2	8	18	32	18	5	
	84	Polonium	Po	2	8	18	32	18	6	
	85	Astat	At	2	8	18	32	18	7	
	86	Radon	Rn	2	8	18	32	18	8	
7	87	Franzium	Fr	2	8	18	32	18	8	1
	88	Radium	Ra	2	8	18	32	18	8	2
	89	Aktinium	Ac	2	8	18	32	18	8+1	2
	90	Thorium	Th	2	8	18	32	18+1	8+1	2 *
	91	Protaktinium	Pa	2	8	18	32	18+2	8+1	2 *
	92	Uran	U	2	8	18	32	18+3	8+1	2 *
	93	Neptunium	Np	2	8	18	32	18+4	8+1	2 *
	94	Plutonium	Pu	2	8	18	32	18+5	8+1	2 *
	95	Amerizium	Am	2	8	18	32	18+6	8+1	2 *
	96	Kurium	Cm	2	8	18	32	18+7	8+1	2 *
	97	Berkelium	Bk	2	8	18	32	18+8	8+1	2 *
	98	Kalifornium	Cf	2	8	18	32	18+9	8+1	2 *
	99	Einsteinium	Es	2	8	18	32	18+10	8+1	2 *
	100	Fermium	Fm	2	8	18	32	18+11	8+1	2 *
	101	Mendelevium	Md	2	8	18	32	18+12	8+1	2 *
	102	Nobelium	No	2	8	18	32	18+13	8+1	2 *
	103	Lawrenzium	Lw	2	8	18	32	18+14	8+1	2 *

* Bei diesen Elementen bestehen Abweichungen in der Anordnung der neu hinzukommenden Elektronen oder ist die Anordnung derselben nicht gesichert.

Atomaufbau der Elemente

CHEMIE

Lehrbuch für die Klasse 9 · Vorbereitungsklassen

Volk und Wissen Volkseigener Verlag Berlin

1967

Autoren: Werner Renneberg, Horst Möhle, Adolf Neuhäuser, Gerhard Meyendorf
Redaktionelle Bearbeitung: Edward Gutmacher, Wolfgang Eisenhuth, Klaus Sommer

Vom Ministerium für Volksbildung der Deutschen Demokratischen Republik
als Schulbuch bestätigt

1. Auflage
Ausgabe 1967
Lizenz Nr. 203 · 1000/67 (E)
ES 11 H
Ausstattung: Günter Runschke
Zeichnungen: Heinrich Linkwitz
Gesamtherstellung: VEB Leipziger Druckhaus, Leipzig (III/18/203)
Gesetzt aus der Extended
Redaktionsschluß: 1. März 1967
Bestell-Nr.: 030951-1
Preis: 3,30

Inhalt

Bau der Atome

1 Bestandteile der Atome 7
Atomkern *7* Atomhülle *8*
2 Aufbauprinzip für die Atome der Elemente 10
3 Ordnung der Elemente nach der Kernladung 11
4 Elektronenschreibweise 14
5 Isotope 14
6 Absolute und relative Atommasse 16
7 Entwicklung der Erkenntnisse vom Atombau 17
8 Wiederholung 20

Periodensystem der Elemente

9 Aufbau des Periodensystems 21
10 Hauptgruppen und Nebengruppen 21
11 Perioden 22
12 Stellung der Elemente im Periodensystem 24
13 Gesetzmäßigkeiten des Periodensystems 25
14 Aussagen über den Atombau aus dem Periodensystem 26
15 Entstehung von Ionen aus Atomen 27
Positive Ionen *27* Negative Ionen *28*
16 Eigenschaften der Elemente und Periodensystem 29
Metalle und Nichtmetalle *29* Atom- und Ionenradien *31* Relative Atommasse *32* Stöchiometrische Wertigkeit *32* Basizität und Azidität *34*
17 Entwicklung des Periodensystems der Elemente 36
18 Wiederholung 39

Chemische Bindung

19 Ionenbeziehung 41
Wesen der Ionenbeziehung *41* Struktur von Stoffen mit Ionenbeziehung *42*
20 Atombindung 43
Reine Atombindung *44* Koordinative Bindung *44* Atombindung mit partiellem Ionencharakter *45* Struktur von Stoffen mit Atombindungen *46*
21 Metallische Bindung 47
Wesen der metallischen Bindung *47* Struktur der Metalle *47* Legierungen *48*
22 Wiederholung 50

Redoxreaktion

23 Redoxbegriff 51
Vereinfachter Redoxbegriff *51* Erweiterter Redoxbegriff *51*
24 Redoxreaktionen 52
25 Oxydationszahl 54
26 Anwendung der Oxydationszahl auf Redoxreaktionen 56
27 Wiederholung 57

Aluminium als Element der III. Hauptgruppe

28 Elemente der III. Hauptgruppe 59
29 Aluminium 60
Struktur *60* Eigenschaften *60* Technische Anwendung *62*
30 Aluminiumlegierungen 63
31 Aluminiumhydroxid 64
32 Aluminiumherstellung 64
Aufschluß des Rohstoffs Bauxit *64* Herstellung von Aluminium aus Tonerde *66*
33 Aluminiumerzeugung in der Deutschen Demokratischen Republik 68
34 Wiederholung 68

Stickstoff als Element der V. Hauptgruppe

35 Elemente der V. Hauptgruppe 69
36 Stickstoff und Phosphor 70
Stickstoff *70* Phosphor *71*
37 Umgang mit Chemikalien 72
38 Ammoniak 74
39 Ammonium-Ion und Ammoniumsalze 76
40 Volumenprozent als Konzentrationsmaß 78
41 Physikalisch-chemische Grundlagen für die Herstellung von Ammoniak 80
Analyse des Ammoniaks *80* Grundvorstellungen der kinetischen Gastheorie *81* Reaktionsgeschwindigkeit *82* Synthese des Ammoniaks *85* Chemisches Gleichgewicht *86* Prinzip von Le Chatelier-Braun *88*
42 Technische Durchführung der Ammoniaksynthese 91
Bestimmung optimaler Reaktionsbedingungen *91* Kreislaufprinzip *92* Ammoniak-Syntheseofen *92*
43 Entwicklung der Ammoniaksynthese 95
44 Oxide des Stickstoffs 98
45 Masseprozent als Konzentrationsmaß 101
46 Salpetersäure 102
Eigenschaften der konzentrierten Salpetersäure *102* Eigenschaften der verdünnten Salpetersäure *104* Verwendung der Salpetersäure *105*
47 Nitrate 105
Eigenschaften *105* Verwendung *106*
48 Wiederholung 108

Schwefel als Element der VI. Hauptgruppe

49 Elemente der VI. Hauptgruppe 109
50 Schwefel 110
51 Schwefelwasserstoff 112

52 Sulfide 114
53 Oxide des Schwefels 115
Schwefeldioxid *115* Schwefeltrioxid *117*
54 Schwefelsäure 119
Eigenschaften der verdünnten Schwefelsäure *119* Eigenschaften der konzentrierten Schwefelsäure *120* Verwendung *122*
55 Sulfate 122
Darstellung *122* Eigenschaften *123* Verwendung *124*
56 Technische Herstellung von Schwefelsäure 125
Herstellung von Schwefeldioxid *125* Aufbereitung des Synthesegases *129* Katalytische Oxydation von Schwefeldioxid *130* Umsetzung von Schwefeltrioxid zu Schwefelsäure *133*
57 Oxydationsstufen des Schwefels 134
58 Wiederholung 136

Qualitatives analytisches Praktikum

59 Einführung 137
60 Vorprobenreaktionen 138
Reaktion mit Lackmus *138* Flammenfärbung *138* Einwirkung von Salzsäure *140* Einwirkung von starken Hydroxidlösungen *140*
61 Anionennachweise 142
Nachweis von Chlorid-Ionen *142* Nachweis von Sulfat-Ionen *142* Nachweis von Karbonat-Ionen *143* Nachweis von Nitrat-Ionen *144*
62 Kationennachweise 144
Nachweis von Kalium-Ionen *144* Nachweis von Kalzium-Ionen *145* Nachweis von Eisen-Ionen *146*
63 Untersuchung unbekannter Substanzen 147
Voruntersuchung *147* Hauptuntersuchung *148* Versuchsprotokoll zur qualitativen Analyse *148*

Quantitatives analytisches Praktikum

64 Einführung 151
65 Konzentrationsmaße 151
Masseprozent und Volumenprozent *151* Molarität *152* Normalität *153*
66 Theoretische Grundlagen der Neutralisationsanalyse 156
67 Meßgeräte 168
68 Durchführung der Neutralisationsanalyse 160
Vorbereitende Arbeiten *160* Titration *160* Berechnung der Analyse *162* Protokoll zur Neutralisationsanalyse *163*

Systematisierung

69 Elemente und Verbindungen 165
Elemente *165* Verbindungen *166*
70 Chemische Reaktionen 168
71 Rohstoffe und Produkte der anorganisch-chemischen Industrie 170

Anhang: Schülerexperimente 173
Sach- und Namenregister 181

Erläuterungen

1 *Lehrbuchabschnitte.* Das Buch ist in 71 Abschnitte gegliedert, von denen jeder inhaltlich einen abgeschlossenen Gedankengang darstellt. Diese Abschnitte sind fortlaufend numeriert.

Tabellen und *Abbildungen* im Text sind fortlaufend numeriert.

1 ▼ *Versuchsbeschreibungen* sollen in kurzer Form über das Wesentliche der wichtigsten Unterrichtsversuche informieren. Sie stellen jedoch keine Versuchsanleitung dar! Das Wort *Vorsicht* weist darauf hin, daß im Versuchsablauf Gefahren auftreten können oder die verwendeten Stoffe gefährlich sind. Die Versuchsbeschreibungen sind fortlaufend numeriert.

① *Aufgaben* befinden sich stets im oberen Teil der rechten Seiten. Im Text wird auf sie verwiesen. Die Aufgaben sind für jede Doppelseite gesondert numeriert.

▶ *Zusammenfassungen* und *Merksätze*

■ *Beispiele* zur Erläuterung des Textes

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

Kennzeichnungen in Schemazeichnungen:

Stoff Ausgangsstoffe

Stoff Hilfsstoffe

Stoff Zwischenprodukte und Nebenprodukte

Stoff Hauptprodukte

Bau der Atome

Bestandteile der Atome 1

Alle Atome bestehen aus einem Atomkern und einer Atomhülle.

Atomkern

Der Atomkern befindet sich im Mittelpunkt des Atoms. Er ist wesentlich kleiner als das Atom, enthält aber fast dessen gesamte Masse. Der Durchmesser des Atomkerns konnte bei Experimenten abgeschätzt werden. Er beträgt etwa $\frac{1}{10^{12}}$ cm; das ist ungefähr $\frac{1}{10\,000}$ des Atomdurchmessers.
Der Atomkern ist positiv geladen. Seine Ladung wird **Kernladung** genannt. Sie wurde für die einzelnen Elemente bestimmt. Die Anzahl der positiven Ladungen im Atomkern eines Elementes heißt **Kernladungszahl**. Sie ist eine wesentliche Bestimmungsgröße der Atome eines jeden Elementes und hat ihre Ursache im Bau des Atomkerns.

▶ **Die Atomkerne der verschiedenen chemischen Elemente unterscheiden sich durch ihre Kernladung (Kernladungszahl).**

Bei der Untersuchung der Atomkerne wurden Protonen und Neutronen als deren Bausteine entdeckt.
Protonen[1] sind elektrisch einfach positiv geladen. Die Größe der elektrischen Ladung des Protons und des Elektrons ist zahlenmäßig gleich; die Art der Ladung ist jedoch entgegengesetzt. Die Masse des Protons ist annähernd so groß wie die Masse des Wasserstoffatoms.
Jedes Element hat eine bestimmte Anzahl Protonen im Atomkern. Der Kern des Kohlenstoffatoms enthält zum Beispiel 6 Protonen, der Kern des Sauerstoffatoms 8 Protonen. Kohlenstoff hat daher die **Protonenzahl** 6, Sauerstoff 8. Die Protonenzahl gibt an, wieviel positive Ladungen der Atomkern trägt; sie ist gleich der Kernladungszahl. Alle Atome eines Elementes haben die gleiche Protonenzahl.

▶ **Protonenzahl = Kernladungszahl**

Das **Neutron**[2] ist ein elektrisch neutrales Teilchen, das annähernd die gleiche Masse wie das Proton hat. Die beiden Kernbausteine Proton und Neutron

[1] protos (griech.) = der Erste
[2] neutrum (lat.) = keines von beiden

werden unter der Bezeichnung **Nukleonen**[3] zusammengefaßt. Von der Anzahl der Nukleonen ist die Masse des Atomkerns abhängig. ① ②

▶ **Im Atomkern konzentriert sich fast die gesamte Masse des Atoms. Der Atomkern enthält Nukleonen (Protonen und Neutronen). Die Protonen sind die Träger der elektrisch positiven Ladung des Atomkerns (Kernladung).**

Atomhülle

Die Atomhülle besteht aus Elektronen und umgibt den Atomkern. Ihre Masse ist im Unterschied zum Atomkern außerordentlich klein. Ein Elektron hat ungefähr $\frac{1}{1800}$ der Masse des Protons.
Jedes Elektron trägt eine einzige negative Ladung. Im Atom sind also Kern und Elektronenhülle entgegengesetzt elektrisch geladen. Diese Gegensätze heben sich aber im Atom auf, denn es ist als Ganzes nach außen hin elektrisch neutral. Die Anzahl der Elektronen in der Atomhülle ist daher gleich der Anzahl der Protonen im Kern. ③ ④ ⑤
Die Elektroneutralität des Atoms wird durch folgende Beziehung ausgedrückt:

▶ **Kernladungszahl = Elektronenzahl**

Das Elektron befindet sich in der Atomhülle nicht an einem bestimmten Punkt. Es verändert fortwährend seinen Aufenthaltsort, es bewegt sich. Daraus erklärt sich, daß die elektrische Ladung der Atomhülle den Raum um den Atomkern ausfüllt.

▶ **Die Atomhülle besteht aus Elektronen. Die Elektronen sind negativ geladen und bewegen sich ständig um den Atomkern.**

Für die Anordnung eines Elektrons in der Atomhülle ist sein **Energieniveau** wesentlich. Durch dieses Niveau unterscheiden sich die einzelnen Elektronen voneinander. Die Größe des Energieniveaus eines Elektrons läßt sich aus der Arbeit ermitteln, die erforderlich ist, um das Elektron aus der Hülle zu entfernen. Das kann man sich am Beispiel des Wasserstoffatoms folgendermaßen vorstellen (Abb. 1):
Das Elektron wird aus der Atomhülle entfernt, also in einen sehr großen Abstand vom Kern gebracht. Wegen der elektrostatischen Anziehungskraft zwischen Elektron und Kern muß dabei Arbeit verrichtet werden. Diese Arbeit nimmt das System, das aus einem Proton und einem Elektron besteht, als potentielle Energie auf.
Das Wasserstoffatom wird aus den getrennten Teilchen wieder aufgebaut. Dabei wird die Energie frei, die das System vorher aufgenommen hatte. Das Wasserstoffatom hat demnach eine kleinere Energie als das aus den getrennten Teilchen bestehende System (Abb. 1).
Zum Entfernen des Elektrons aus dem Wasserstoffatom wird eine Energie von $5{,}2 \cdot \frac{1}{10^{19}}$ cal je Mol aufgewendet (Abb. 2).

[3] nucleus (lat.) = Kern

① Um den Kerndurchmesser mit dem Atomdurchmesser zu vergleichen, denken wir uns das Atom so stark vergrößert, daß es gerade in ein würfelförmiges Wohnhaus von 15 m Höhe hineinpaßt. Wie groß wäre dann der Kerndurchmesser? Vergleichen Sie den so vergrößerten Atomkern mit Gegenständen des täglichen Lebens!

② Wieviel Protonen sind jeweils im Atomkern von Kohlenstoff-, Stickstoff-, Natrium-, Magnesium- und Kalziumatomen enthalten? (↗ Chemie in Übersichten, S. 14)

③ Vergleichen Sie Art und Größe der elektrischen Ladung beim Proton und Elektron!

④ Wieviel Elektronen sind jeweils in der Atomhülle von Jod-, Barium- und Bleiatomen enthalten?

⑤ Stellen Sie in einer Tabelle Protonenzahl, Kernladungszahl und Elektronenzahl für Wasserstoff, Kohlenstoff, Sauerstoff, Aluminium, Schwefel und Kalium zusammen!

Ähnlich kann man sich auch Atome mit mehreren Elektronen in getrennte Teilchen zerlegt denken.
Im Atom kann die Energie eines Elektrons nur ganz bestimmte Werte haben. Der Bau der Atomhülle ist von den Energieniveaus der im Atom enthaltenen Elektronen abhängig.
Die Energieniveaus der Elektronen in der Atomhülle zeigen nicht in jedem

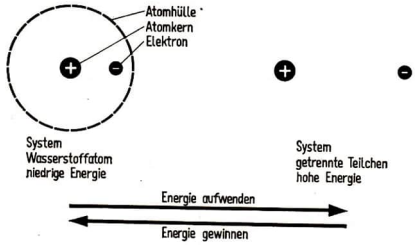


Abb. 1 Energieaufnahme beziehungsweise -abgabe bei Zerlegung und Aufbau des Wasserstoffatoms

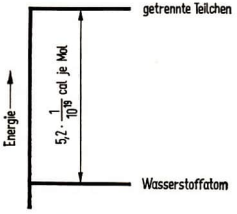


Abb. 2 Energieänderung bei Zerlegung des Wasserstoffatoms

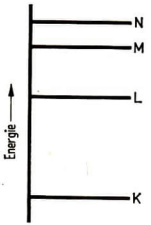


Abb. 3 Energiezustände in der Atomhülle

Fall große Unterschiede. Man kann Elektronen gleichen oder fast gleichen Energieniveaus zu Bereichen zusammenfassen. Diese Bereiche werden meist **Elektronenschalen** oder kurz Schalen genannt. Das Wort Schale ist jedoch nicht räumlich zu verstehen, sondern ist eine vereinfachende Beschreibung der Energieniveaus, in denen sich die Elektronen befinden.
Die Atomhülle ist aus Elektronenschalen aufgebaut. Die Schale, die dem Atomkern am nächsten liegt, hat das tiefste Energieniveau. Mit zunehmendem Abstand der Elektronenschalen vom Kern steigt ihr Energieniveau an (Abb. 3, S. 9). Man bezeichnet die Schalen, beginnend mit dem tiefsten Energieniveau, mit positiven ganzen Zahlen (1; 2; 3; ...) oder mit großen Buchstaben, beginnend mit K (Tab. 1). ① ②

Tabelle 1 Bezeichnung der Elektronenschalen und Änderung des Energieniveaus

Elektronenbereich	Bezeichnung		Energieniveau und Abstand vom Kern
1.	K-Schale	1	zunehmend ↓
2.	L-Schale	2	
3.	M-Schale	3	
4.	N-Schale	4	
5.	O-Schale	5	

▶ **Die Elektronen der Atomhülle lassen sich in bestimmte Bereiche, die Elektronenschalen, einteilen. In den einzelnen Elektronenschalen sind Elektronen mit gleichem oder annähernd gleichem Energieniveau zusammengefaßt. Die Elektronenschalen unterscheiden sich durch ihr Energieniveau.**

Aufbauprinzip für die Atome der Elemente 2

Die Atome der verschiedenen chemischen Elemente unterscheiden sich durch den Bau der Atomkerne und die davon abhängige Anzahl der Elektronen auf den einzelnen Elektronenschalen. Welche Elektronenschalen in den Atomen eines Elementes vorliegen und wieviel Elektronen jeder Schale zugeordnet sind, ist durch die nachfolgend erläuterte Gesetzmäßigkeit festgelegt.
In jeder Atomhülle ist die Reihenfolge der Elektronenschalen, beginnend mit der kernnächsten Schale, durch das Prinzip der energetischen Reihenfolge bestimmt. Ein Atom mit 3 Elektronenschalen enthält zum Beispiel die K-, L- und M-Schale. Die K-Schale mit dem niedrigsten Energieniveau liegt dem Atomkern am nächsten, dann folgt die energiereichere L-Schale, und außen befindet sich die Schale mit dem verhältnismäßig höchsten Energieniveau, die M-Schale. Sie ist bei 3 Elektronenschalen die Außenschale. Die Reihenfolge der Elektronenschalen ist aus Tabelle 1 ersichtlich. ③ ④ ⑤
Jede Schale kann nur eine bestimmte Anzahl Elektronen aufnehmen (Tab. 2). Ist n die Nummer der Schale, so beträgt die Anzahl der maximal in ihr enthaltenen Elektronen (Z_n):

$$Z_n = 2n^2$$

① Welche Elektronen haben das höhere Energieniveau, die der L-Schale oder die der N-Schale?

② Welche Elektronen haben den größeren Kernabstand, Elektronen der 3. oder der 5. Schale?

③ Welche Beziehung besteht zwischen Kernladungszahl und Elektronenzahl?

④ Ein Atom hat 4 Elektronenschalen. Geben Sie die Reihenfolge dieser Schalen mit zunehmendem Energieniveau an!

⑤ Ein Atom hat 2 Elektronenschalen. Wie heißt die Außenschale?

Tabelle 2 Maximale Aufnahmefähigkeit der Elektronenschalen

Bezeichnung der Elektronenschale		Maximale Elektronenanzahl
1	K-Schale	$2 \cdot 1^2 = 2$
2	L-Schale	$2 \cdot 2^2 = 8$
3	M-Schale	$2 \cdot 3^2 = 18$
4	N-Schale	$2 \cdot 4^2 = 32$
5	O-Schale	$2 \cdot 5^2 = 50$

Elektronenschalen mit der maximalen Anzahl von Elektronen sind stabiler als unvollständig besetzte Elektronenschalen. Diese Schalen nehmen keine weiteren Elektronen auf.
Besonders stabil sind auch solche Elektronenschalen, die 8 Elektronen enthalten. Es bedarf großer Energie, um ein Elektron aus einer Achterschale zu entfernen. Umgekehrt ist es schwer möglich, in eine solche Schale, wenn sie die Außenschale ist, ein weiteres Elektron hineinzubringen. Das gleiche gilt für die K-Schale (Zweierschale).
Bei einer Gruppe von Elementen, den Edelgasen, sind in der äußeren Elektronenschale 8 Elektronen enthalten. (Eine Ausnahme bildet das Edelgas Helium, dessen Außenschale nur mit 2 Elektronen besetzt ist.) Man bezeichnet die mit 8 Elektronen besetzten Schalen daher auch als **Edelgasschalen**. Die Elektronenzahl 8 auf einer Schale wird auch **Elektronenoktett** genannt.

▶ **Maximal besetzte Elektronenschalen und Elektronenschalen mit einem Elektronenoktett sind besonders stabil. Elektronenschalen mit einem Elektronenoktett nehmen keine weiteren Elektronen auf, wenn sie Außenschalen sind.**

Ordnung der Elemente nach der Kernladung 3

Durch Anwendung der vorgenannten Gesetzmäßigkeiten kann man den Bau der Atome, vor allem den Bau der Atomhülle, mit Hilfe von Modellvorstellungen erklären. Sie helfen das Wesen der mit den Sinnen nicht wahrnehmbaren Atome besser zu erkennen. Dazu werden bestimmte Seiten des Atombaues besonders herausgestellt. Für die Chemie ist besonders die Erkenntnis wichtig, daß sich

die Atome aus Teilchen aufbauen (Protonen, Elektronen) und daß die Elektronen in der Atomhülle nach ihrem Energieniveau geordnet sind. Die Elektronen in einer noch aufnahmefähigen Außenschale spielen bei chemischen Reaktionen eine Rolle. Sie werden **Außenelektronen** genannt und im Energieniveauschema besonders hervorgehoben (Abb. 4). Das Energieniveauschema, das diese Seiten wiedergibt, bildet wie jede andere Modellvorstellung die Atome nicht vollständig ab; es erfaßt sie nur zum Teil.

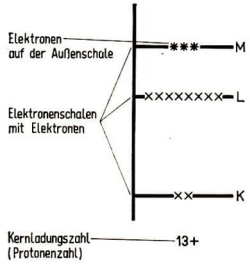


Abb. 4 Energieniveauschema des Aluminiumatoms als Modellvorstellung

Wenn man die Elemente nach der Kernladungszahl ihrer Atome ordnet (↗ Übersicht am Anfang des Buches), werden die Aufbauprinzipien deutlich. Atome mit der Kernladungszahl 1, also Wasserstoffatome, besitzen 1 Elektron in der K-Schale. Erhöht sich die Kernladungszahl von 1 auf 2, so tritt ein weiteres Elektron in diese Schale ein, und es entsteht ein Atom, das Heliumatom, bei dem die K-Schale ihre höchste Aufnahmefähigkeit erreicht hat (Abb. 5). Die abgeschlossene Schale bewirkt, daß das Atom recht stabil ist. Helium ist ein Edelgas.

Die Atome des Elementes Lithium (Kernladungszahl 3) besitzen 3 Elektronen. Von diesen befinden sich 2 in der K-Schale, das dritte besetzt die Schale mit dem nächst höheren Energieniveau, die L-Schale (Abb. 6).

Die Atome des Edelgases Neon (Kernladungszahl 10) besitzen 2 maximal besetzte Elektronenschalen, die K-Schale und die L-Schale (Abb. 7). Steigt

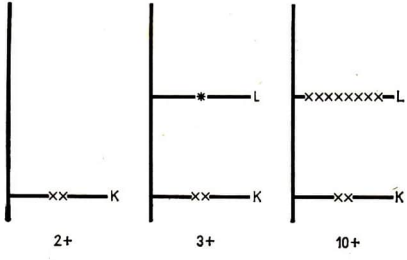


Abb. 5, 6, 7
Energieniveauschemata der Elemente Helium, Lithium, Neon

① Zeichnen Sie das Energieniveauschema des Natriumatoms!

② Zeichnen Sie das Energieniveauschema für das Atom mit der Kernladungszahl 20 (Kalzium)! Welche Unterschiede und welche Gemeinsamkeiten bestehen im Bau der Atome mit den Kernladungszahlen 20 und 21?

③ Zeichnen Sie das Energieniveauschema für das Atom mit der Kernladungszahl 30 (Zink)!

④ Welche Atome haben als Außenschale eine maximal besetzte Elektronenschale beziehungsweise ein Elektronenoktett? Geben Sie für diese Atome den Namen, die Kernladungszahl und den Bau der Atomhülle in einer Tabelle an!

⑤ Welche Gemeinsamkeiten bestehen im Bau der Atomhülle bei den Atomen mit den Kernladungszahlen 11 und 19? Welche Gesetzmäßigkeit im Atombau führt zu diesen Gemeinsamkeiten?

die Kernladungszahl um 1 an, so kann das weitere Elektron nur in der M-Schale Platz finden. Das Atom mit der Kernladungszahl 11 ist das Natriumatom. ①

Die M-Schale enthält beim Edelgas Argon (Kernladungszahl 18) ein Elektronenoktett und ist zugleich Außenschale (Abb. 8). Sie nimmt bei steigender Kernladungszahl zunächst kein weiteres Elektron auf, obwohl sie noch nicht maximal besetzt ist. Atome mit der Kernladungszahl 19, Kaliumatome, besitzen daher die N-Schale mit einem Elektron als Außenschale (Abb. 9). Die N-Schale nimmt bei Zunahme der Kernladungszahl von 19 auf 20 noch ein weiteres Elektron auf, wird aber bei Atomen mit der Kernladungszahl 21 ··· 30 nicht durch weitere Elektronen beansprucht. Bei diesen Atomen sind die weiteren Elektronen in die M-Schale eingeordnet (Abb. 10), bis diese maximal besetzt ist. ② ③

Diese Erscheinung erklärt sich aus feineren Unterschieden im Energieniveau der Elektronen innerhalb der M- und N-Schale.

Beim Element Gallium (Kernladungszahl 31) wird die N-Schale mit einem dritten Elektron besetzt und mit zunehmender Kernladungszahl zum Elektronenoktett ergänzt. Das Elektronenoktett auf der N-Schale als Außenschale liegt bei den Atomen des Edelgases Krypton (Kernladungszahl 36) vor. ④ ⑤

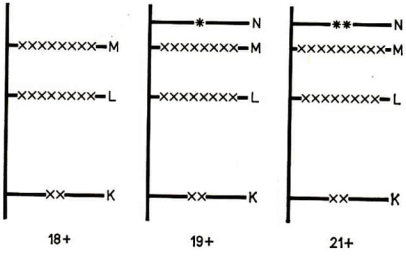


Abb. 8, 9, 10
Energieniveauschemata der Elemente Argon, Kalium, Skandium

Die Gesetzmäßigkeiten im Atombau der Elemente mit den Kernladungszahlen 1 ··· 104 gehen aus der Übersicht am Anfang des Buches hervor. ①

▶ **Die Elektronen sind in der Atomhülle nach ihrem Energieniveau auf die Schalen verteilt. Beim Auffüllen der Elektronenschalen gibt es zwei Möglichkeiten:**
1. Die Außenschale (außer K-Schale) wird aufgebaut, bis sie ein Elektronenoktett erreicht. Die Elektronenzahl auf den inneren Schalen bleibt gleich.
2. Innere, noch nicht maximal mit Elektronen besetzte Schalen werden aufgefüllt. Die Elektronenzahl der Außenschale bleibt erhalten.

Elektronenschreibweise 4

Auf den Außenschalen der Atome können sich höchstens 8 Elektronen befinden (↗ Übersicht am Anfang des Buches). Diese Außenelektronen haben bei chemischen Reaktionen besondere Bedeutung und werden bei der **Elektronenschreibweise** der Atomsymbole hervorgehoben. Man gibt die Anzahl der Außenelektronen durch eine entsprechende Anzahl Punkte an, die um das betreffende Symbol angeordnet werden. Ein Elektronenpaar kann vereinfachend auch durch einen Strich angegeben werden (Tab. 3). ②
Für die Elektronenschreibweise gilt folgende Regel: Bis zu 4 Elektronen in der Außenschale werden durch Punkte dargestellt. Jedes weitere hinzutretende Elektron wird mit einem schon vorhandenen zusammengefaßt und durch einen Strich wiedergegeben.

Tabelle 3 Beispiele für die Elektronenschreibweise

Kernladungszahl	11	12	13	14	15	16	17	18
Symbol	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
Anzahl der Außenelektronen	1	2	3	4	5	6	7	8
Elektronenschreibweise (Darstellung mit Punkten)	·Na	·Mg·	·Al·	·Si·	·P·	·S·	:Cl·	:Ar:
Elektronenschreibweise (Darstellung mit Punkten und Strichen)	·Na	·Mg·	·Al·	·Si·	·P·	·S·	|Cl·	|Ar|

Isotope 5

Die Atomkerne ein und desselben chemischen Elementes können eine verschiedene Anzahl von Nukleonen enthalten. Die **Nukleonenzahl** ist also für die Atomkerne eines solchen Elementes unterschiedlich. ③
Da die Kernladung und damit die Anzahl der Protonen für alle Atome eines Elementes gleich ist, kann in diesem Fall eine unterschiedliche Nukleonen-

① Bei welchen Atomen befinden sich auf der Außenschale 2 Elektronen, ohne daß alle anderen Schalen bereits maximal besetzt sind?

② Geben Sie die Anzahl der Außenelektronen bei den Atomen mit den Kernladungszahlen 19, 20, 31, 32, 33, 34, 35 und 36 in der Elektronenschreibweise an!

③ Was verstehen Sie unter Nukleonen? Wiederholen Sie den Abschnitt „Atomkern"!

④ Geben Sie die Nukleonenzahlen für die Atome der Elemente mit den Kernladungszahlen 1 ··· 20 an! (↗ Chemie in Übersichten, S. 14)

⑤ Welche der Elemente mit den Kernladungszahlen 1 ··· 20 gehören zu den Mischelementen, welche zu den Reinelementen? (↗ Chemie in Übersichten, S. 20)

⑥ Bezeichnen Sie am Atomsymbol die Isotope bei den Mischelementen mit den Kernladungszahlen 8, 18 und 19! (↗ Chemie in Übersichten, S. 20)

zahl nur durch eine verschiedene Anzahl von Neutronen im Atomkern bedingt sein (↗ Chemie in Übersichten, S. 14). ④

▶ **Nukleonenzahl = Protonenzahl + Neutronenzahl**

Die Atome eines Elementes, die bei gleicher Kernladungszahl eine unterschiedliche Nukleonenzahl haben, heißen **Isotope**[1].
Die meisten Elemente sind Gemische von Isotopen. Diese Elemente werden **Mischelemente** genannt. Elemente, deren Atome in der Natur alle die gleiche Nukleonenzahl haben, heißen **Reinelemente**. ⑤
Die Masse der Atomkerne, und damit zugleich fast die gesamte Masse der Atome, hängt von der Nukleonenzahl ab. Isotope eines Elementes haben daher unterschiedliche Masse; sie besitzen jedoch die gleichen chemischen Eigenschaften.
Die Nukleonenzahl kann man vor dem Symbol eines chemischen Elementes als hochgestellte Zahl angeben. Die Kernladungszahl wird als tiefgestellte Zahl vor das Symbol geschrieben. Die Zusammensetzung der Mischelemente aus Isotopen wird danach für die Elemente Chlor und Kohlenstoff wie folgt bezeichnet: ⑥

$^{35}_{17}Cl$; $^{37}_{17}Cl$ und $^{12}_{6}C$; $^{13}_{6}C$

Die prozentualen Anteile der Isotope sind bei vielen Mischelementen in der Natur konstant.

▶ **Isotope sind Atome eines chemischen Elementes mit unterschiedlicher Nukleonenzahl und folglich mit unterschiedlicher Masse. Ihre Protonenzahl ist gleich, die Neutronenzahlen sind verschieden.**
Nach der möglichen Neutronenzahl wird zwischen Reinelementen und Mischelementen unterschieden. Bei den Reinelementen haben alle Atome die gleiche Masse, bei den Mischelementen haben die Atome unterschiedliche Masse.

[1] isos (griech.) = gleich; topos (griech.) = Ort

Absolute und relative Atommasse 6

Die **absolute Atommasse** gibt die Masse eines bestimmten Atoms in Gramm an. Die absolute Masse der Atome ist außerordentlich klein und kann nicht durch Wägung ermittelt werden, sondern nur durch Berechnung auf der Grundlage von Experimenten. Für ein Wasserstoffatom zum Beispiel wurde der Wert
0,000000000000000000000001 67 g berechnet.
Der **relativen Atommasse** liegt eine Bezugsgröße zugrunde, die durch internationale Vereinbarung festgelegt wurde. 1961 wurde die Masse des isolierten Kohlenstoffisotops $^{12}_{6}C$ als Bezugsgröße festgelegt. Dieses Isotop ist zu 98,89 % im natürlichen Vorkommen des Kohlenstoffs enthalten. Die Einheit für die Atommasse ist der zwölfte Teil der Masse des Kohlenstoffisotops $^{12}_{6}C$. Die auf $\frac{1}{12}$ der Masse dieses Kohlenstoffisotops bezogene Atommasse eines Elementes ist die relative Atommasse, kurz Atommasse genannt. ①

▶ **Die relative Atommasse ist die Zahl, die angibt, wievielmal so groß die Masse des Atoms eines Elementes wie der zwölfte Teil der Masse eines Atoms des Kohlenstoffisotops $^{12}_{6}C$ ist.**

Protonen und Neutronen haben die angenäherte „Atommasse" 1. Die Nukleonenzahl gibt daher die gerundete Kernmasse in Atommasseneinheiten an. Sie wird **Massenzahl** genannt. ②
Bei Reinelementen ist die Atommasse annähernd gleich der Massenzahl beziehungsweise der Nukleonenzahl. Zum Beispiel baut sich der Atomkern des Elementes Natrium aus 23 Nukleonen auf. Die Massenzahl ist 23. Daraus ergibt sich als Atommasse 23. Dieser Wert entspricht der auf experimentellem Wege gefundenen Atommasse von Natrium (22,989) weitgehend. ③ ④
Bei Mischelementen muß der prozentuale Anteil der Isotope bei der Berechnung der Atommasse berücksichtigt werden. Chlor zum Beispiel besteht zu etwa 75 % aus dem Isotop $^{35}_{17}Cl$ und zu etwa 25 % aus dem Isotop $^{37}_{17}Cl$. Daraus ergibt sich für die Atommasse des Chlors
$0{,}75 \cdot 35 + 0{,}25 \cdot 37 = 26{,}25 + 9{,}25 = 35{,}5$.
Aus der Existenz von Isotopen erklärt sich im wesentlichen die Tatsache, daß die Atommassen der meisten Elemente nicht ganzzahlig sind, obwohl die Atommasse eines Bausteins des Atomkerns rund 1 beträgt. ⑤

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

Entwicklung der Erkenntnisse vom Atombau 7

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

① Was bedeutet die Aussage, daß die Atommasse von Brom 79,91 ist?

② Geben Sie die Massenzahlen für die Elemente mit den Kernladungszahlen 1 ··· 20 an! (↗ Chemie in Übersichten, S. 20)

③ Warum dürfen bei der Berechnung von Atommassen aus Nukleonen die Massen der Elektronen vernachlässigt werden?

④ Berechnen Sie die Atommassen anderer Reinelemente! (↗ Chemie in Übersichten, S. 14)

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 die Atommasse von Magnesium!

Ebenfalls zu Beginn des vorigen Jahrhunderts hatte der englische Arzt und Chemiker WILLIAM PROUT die Hypothese aufgestellt, daß sämtliche Atome aus den gleichen einfachen Bausteinen bestehen, aus Wasserstoffatomen. Mit dieser Annahme versuchte er, den Bau der Stoffe einheitlich zu erklären.
Eine wichtige Voraussetzung für die Erforschung des Atombaus war die Entdeckung der Elektronen gegen Ende des vorigen Jahrhunderts. Erst die Arbeiten einer größeren Anzahl von Forschern haben innerhalb eines verhältnismäßig langen Zeitraums dazu geführt, in den Elektronen einen Bestandteil aller Atome zu erkennen.
Maßgeblichen Anteil an der Erforschung des Atombaus hatten der englische Physiker ERNEST RUTHERFORD (Abb. 11) und seine Mitarbeiter im Jahre 1911. Sie ließen zweifach positiv geladene Atomkerne des Heliums, die sich mit großer Geschwindigkeit geradlinig bewegten, auf eine dünne Goldfolie auftreffen (Abb. 12). Bei dem Experiment wurde festgestellt, daß fast alle Atomkerne des Heliums nahezu unabgelenkt durch die Folie hindurchtraten. Nur wenige dieser Teilchen verließen sie unter größeren Winkeln gegen die Einfallsrichtung. Es kamen zum Beispiel Ablenkungen von 150° vor. Je größer der Ablenkungswinkel war, desto kleiner war die Anzahl der abgelenkten Atomkerne des Heliums.

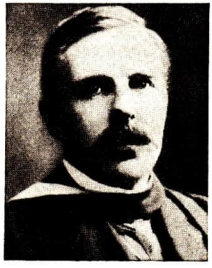


Abb. 11 Ernest Rutherford

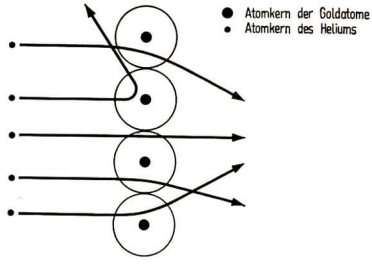


Abb. 12 Atomkerne des Heliums treffen mit großer Geschwindigkeit auf eine Goldfolie

Rutherford deutete die Erscheinungen folgendermaßen: Nimmt man an, daß sich in der Goldfolie die Metallatome berühren, so müssen sich die Heliumkerne durch das Innere der Atome bewegen. In den Goldatomen muß sich eine Masse mit starker positiver Ladung befinden, welche die ebenfalls positiv geladenen Heliumkerne ablenkt. Da nur in seltenen Fällen in das Atom eingedrungene Heliumkerne 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.

Rutherford entwarf daher eine Modellvorstellung vom Atom mit Kern und Elektronenhülle (Abb. 13). Damit gab er den experimentell gesicherten Sachverhalt an, daß Atome aus dem positiv geladenen Atomkern und der Atomhülle bestehen und die Atomhülle ebenso viel Elektronen enthält, wie der Kern positive Ladungen besitzt. Er widerlegte damit zugleich das Atommodell des Physikers J. J. Thomson. Nach den Vorstellungen Thomsons erfüllt die positive Ladung gleichmäßig den vom Atom eingenommenen Raum, und die negative Ladung, repräsentiert durch Elektronen, ist in die positive eingestreut. ①

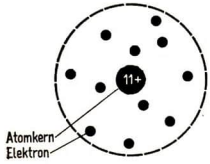


Abb. 13 Rutherfords Atommodell für das Natriumatom
Abb. 14 Rutherford-Bohrsches Atommodell für das Natriumatom

Rutherford sagte aber noch nichts über eine Verteilung der Elektronen in der Atomhülle aus. Der dänische Physiker Niels Bohr (Abb. 15) 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 ebenen Bahnen um den Atomkern bewegen. Auf dieser Grundlage entstand wiederum ein Modell, das Rutherford-Bohrsche Atommodell (Abb. 14). Nach unseren heutigen Kenntnissen handelt es sich jedoch nicht um „Elektronenbahnen", sondern um unterschiedliche Energieniveaus.



Abb. 15 Niels Bohr

Die Aussagen über den Bau der Atome, die im Rutherford-Bohrschen Atommodell enthalten sind, widerlegten endgültig die Vorstellungen der Daltonschen Atomtheorie, nach der die Atome gleichmäßig von Masse erfüllte Kugeln sind und es keine kleineren Teilchen als die Atome gibt. Im Jahre 1919 gelang es Rutherford, aus den Atomkernen des Elementes

① Welche Vorstellungen Thomsons über den Atombau sind auch in Rutherfords Aussagen enthalten?

② Charakterisieren Sie die Bedeutung dieser Entdeckung für die Unterscheidung von Rein- und Mischelementen!

③ Welche Vorstellungen über das Atom sind seit Dalton in dem oben beschriebenen Energieniveauschema (S. 12) aufbewahrt, welche abgeändert, erweitert oder aufgegeben worden?

Stickstoff Protonen abzuspalten. Diese Entdeckung bedeutete einen weiteren Fortschritt in den Kenntnissen über den Bau der Atome. Sie bewies, daß die Atomkerne der meisten Elemente zusammengesetzt sind und erklärte die Kernladung auf der Grundlage von Teilchen.

Der englische Physiker JAMES CHADWICK entdeckte im Jahre 1932 das Neutron. Die Entdeckung des Neutrons stand zunächst insofern in Widerspruch zur bisherigen Theorie der Bausteine der Atome, als es sich hier um ein elektrisch neutrales Teilchen handelt. Die Entdeckung wurde aber besonders von dem sowjetischen Atomphysiker DMITRI DMITRIJEWITSCH IWANENKO und dem deutschen Physiker WERNER HEISENBERG für die Theorie des Atombaus ausgewertet. Beide Forscher legten unabhängig voneinander dar, daß sich die Atomkerne aus Protonen und Neutronen zusammensetzen. ②

Die Kenntnisse der Menschen über den Aufbau der Atome erweiterten sich im Laufe der Geschichte. Daran hatten die schöpferischen Tätigkeiten vieler Generationen aus zahlreichen Ländern Anteil. Dabei wirkten vor allem solche Wissenschaften wie Physik, Mathematik und Chemie zusammen. ③

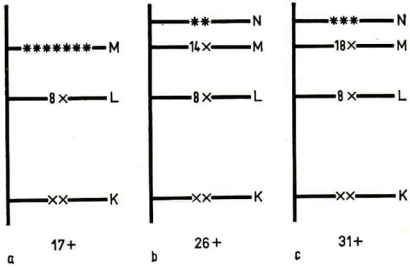
Die Erforschung des Atombaus ist ein langer Prozeß, der im einzelnen recht kompliziert verläuft. Beobachtungen und Experimente wiesen die Existenz der Atome nach, experimentelle Befunde wurden theoretisch gedeutet und Modellvorstellungen entwickelt. Die entstehende Theorie regte zu neuen, zielgerichteten Versuchen an. Weitere Tatsachen ordneten sich entweder in die Theorie ein oder veränderten sie. So hat es zum Beispiel um 1930 vor der Entdeckung des Neutrons auf Grund bestimmter Experimente die Annahme von „Kernelektronen" als Bausteinen des Atomkerns gegeben, die sich aber nicht bewahrheitete. Diese theoretische Vorstellung wurde von der fortschreitenden Erkenntnis vom Atombau nicht bestätigt und deshalb nicht weiterentwickelt.

Die Vorstellungen vom Bau der Atome, die in diesem Lehrbuch enthalten sind, geben bei weitem nicht das Wissen wieder, das von den Wissenschaftlern bis heute über den Bau der Atome erarbeitet worden ist. Selbst dieses schon sehr umfangreiche Wissen wird durch weitere Forschungen und Entdeckungen ergänzt. Dadurch wird der Atombau immer genauer erkannt.

▶ **Das Wissen der Menschen über den Atombau entstand und entsteht in einem langandauernden historischen Prozeß. Es wird in diesem Prozeß umfangreicher und genauer und ist noch nicht abgeschlossen.**

Wiederholung

1. Beschreiben und zeichnen Sie die Energieniveauschemata für die Elemente Fluor, Chlor und Brom! (↗ Übersicht am Anfang des Buches)
2. Geben Sie die Kernladungen der Atome an, die 4 Elektronenschalen haben!
3. Zeichnen Sie die Energieniveauschemata für die Atome der Elemente Lithium, Schwefel, Krypton und Titan! (↗ Übersicht am Anfang des Buches)
4. Welche Kernladungen haben die Atomkerne, in deren entsprechender Atomhülle sich 7, 12 beziehungsweise 10 Elektronen befinden?
5. Welche Elemente entsprechen den Atommodellen, die in nachstehender Abbildung dargestellt sind?



6. Welche Isotope hat Sauerstoff?
7. Berechnen Sie die Atommasse von Phosphor und vergleichen Sie sie mit dem im Tafelwerk, S. 41, angegebenen Wert!
8. Welcher Zusammenhang besteht zwischen Massenzahl und Nukleonenzahl?
9. Berechnen Sie den prozentualen Anteil der Elektronen an der Masse des Isotops $^{12}_{6}C$!
10. Wie ändert sich die Anzahl der Außenelektronen mit der Kernladungszahl? Stellen Sie die Außenelektronenzahl als Funktion der Kernladungszahl (1 ··· 20) in einem rechtwinkligen Koordinatensystem dar! Beschreiben Sie den Verlauf!
11. Wie unterscheidet sich bei den Elementen Stickstoff, Sauerstoff, Fluor und bei den Elementen Natrium, Magnesium, Aluminium die Struktur der Außenschale von der des Neons?
12. Geben Sie den Bau der Außenschale für die Elemente Brom und Jod, Sauerstoff und Schwefel sowie Stickstoff und Phosphor in der Elektronenschreibweise an!
13. Aus welchen Teilchen sind die Atome aufgebaut? Ordnen Sie diese Teilchen dem Atomkern beziehungsweise der Atomhülle zu!
14. Welche Beziehung besteht zwischen Kernladungszahl, Anzahl der Protonen und Anzahl der Elektronen? Erläutern Sie diese Beziehung am Beispiel der Atome des Elementes Quecksilber!
15. Erläutern Sie am Beispiel der Elemente Krypton und Rubidium den Begriff Elektronenoktett und charakterisieren Sie ihn hinsichtlich seiner Bedeutung beim Atomaufbau!

Periodensystem der Elemente

Aufbau des Periodensystems 9

Im Periodensystem (↗ Ende des Buches) sind lückenlos alle bisher entdeckten 104 Elemente auf der Grundlage ihres Atombaus geordnet. Die Stellung eines jeden Elementes ist im Periodensystem durch eine Zahl bezeichnet. Diese Zahl heißt **Ordnungszahl**. Die Ordnungszahl ist gleich der Kernladungszahl, also der Protonenzahl des betreffenden Elementes:

▶ **Protonenzahl = Kernladungszahl = Ordnungszahl**

Das Periodensystem ist in 7 waagerechte Reihen, die **Perioden**, und in 8 senkrechte Reihen, die **Gruppen**, eingeteilt. Jede Gruppe ist in eine **Hauptgruppe** und eine **Nebengruppe** unterteilt. In der 1. ··· 3. Periode sind nur Hauptgruppenelemente erfaßt, in den darauffolgenden Perioden stehen auch Nebengruppenelemente.
Die Ordnungszahl nimmt in den Perioden von links nach rechts zu. Mit Hilfe der Ordnungszahl wird auch in den Gruppen eine bestimmte Reihenfolge der Elemente angegeben. Die Ordnungszahl steigt in den Gruppen von oben nach unten an.

▶ **Das Periodensystem der Elemente ist in 7 Perioden, 8 Hauptgruppen und 8 Nebengruppen gegliedert.**
Die Kernladungszahl (= Ordnungszahl) kennzeichnet die Stellung eines Elementes im Periodensystem.

Hauptgruppen und Nebengruppen 10

Bei den Hauptgruppenelementen (außer Helium) werden mit steigender Kernladungszahl die Außenschalen der Atomhülle zum Elektronenoktett aufgebaut. Alle inneren Elektronenschalen bleiben unverändert.
Die Hauptgruppenelemente besitzen 1 ··· 8 Außenelektronen und sind entsprechend der Anzahl der Außenelektronen in den Hauptgruppen I ··· VIII des Periodensystems erfaßt (↗ Übersicht am Anfang des Buches). Alle Elemente einer bestimmten Hauptgruppe besitzen auf der Außenschale die gleiche Anzahl Elektronen. Beispiele hierzu sind in Tabelle 4 angeführt.
Helium besitzt nur eine Elektronenschale mit 2 Außenelektronen, die K-Schale. Diese Schale ist beim Helium maximal besetzt und deshalb stabil.

Tabelle 4 Einordnung der Elemente in Hauptgruppen

Hauptgruppennummer	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Anzahl der Außenelektronen	1	2	3	4	5	6	7	8
Beispiele in Elektronenschreibweise	•Na •K	•Mg• •Ca•	•Al• •Ga•	•Si• •Ge•	•P• •As•	•S• •Se•	:Cl• :Br•	:Ar: :Kr:

Daher ordnet man Helium nicht in die II., sondern in die VIII. Hauptgruppe. ① ② ③ ④

▶ **Hauptgruppennummer ≙ Anzahl der Außenelektronen**

Innerhalb einer jeden Hauptgruppe sind die Elemente mit steigender Kernladungszahl nach der Anzahl der Elektronenschalen in der Atomhülle geordnet. Gleichzeitig nimmt auch das Energieniveau der Außenschale zu. ⑤ ⑥

▶ **In den Hauptgruppen nimmt mit steigender Kernladungszahl die Anzahl der Elektronenschalen zu. Für jedes Hauptgruppenelement gilt die Beziehung:**
Anzahl der Elektronenschalen ≙ Nummer (Bezeichnung) der Außenschale

Im Atombau der **Nebengruppenelemente** gibt es gegenüber den Hauptgruppenelementen Unterschiede, zum Beispiel hinsichtlich der Anzahl der Außenelektronen. Diese beträgt bei den Nebengruppenelementen meist 2. Deshalb lassen sich diese Elemente nicht nach dem Ordnungsprinzip, das für die Hauptgruppenelemente gilt, auf die 8 Nebengruppen aufteilen. Für ihre Einordnung in das Periodensystem gelten andere Ordnungsprinzipien, die sich aus dem feineren Aufbau der Atomhüllen ergeben.
Die Reihenfolge, nach der die Nebengruppenelemente innerhalb der Gruppe geordnet sind, entspricht im Prinzip der Reihenfolge in den jeweiligen Hauptgruppen.

▶ **In den Nebengruppen nimmt mit steigender Kernladungszahl die Anzahl der Elektronenschalen und das Energieniveau der Außenschale zu.**
Anzahl der Elektronenschalen ≙ Nummer (Bezeichnung) der Außenschale

Perioden 11

Die Ordnung der Elemente in Perioden steht ebenfalls mit dem gesetzmäßigen Aufbau der Atome im Zusammenhang. Die Anzahl der Elektronenschalen, die bei den Atomen aller bekannten Elemente angetroffen werden, beträgt 1 ... 7. Grundlage dafür sind die Gesetzmäßigkeiten beim Aufbau der Atomhülle.
Entsprechend der Anzahl der Elektronenschalen sind die Elemente den 7 Perioden zugeordnet. Dabei ist zwischen Perioden zu unterscheiden, in

① Ordnen Sie an Hand der Übersicht am Anfang des Buches die Elemente mit den Kernladungszahlen 5, 15, 27, 18, 22, 39, 10, 55, 82 und 40 in Hauptgruppenelemente und Nebengruppenelemente!

② Zeichnen Sie die Energieniveauschemata für die Elemente mit den Kernladungszahlen 18 und 19!
Erklären Sie, weshalb sich die Atome beider Elemente durch die Anzahl der Elektronenschalen unterscheiden!

③ Stellen Sie an Hand der Übersicht am Anfang des Buches fest, welche Atome 1, 3, beziehungsweise 8 Außenelektronen haben. Bezeichnen Sie die Atome durch die Kernladungszahl!

④ Ordnen Sie die Hauptgruppenelemente mit den Kernladungszahlen 1, 5, 17, 20, 33, 36 und 88 in die zugehörige Hauptgruppe ein! Verwenden Sie die Übersicht am Anfang des Buches!

⑤ Ordnen Sie die Elemente der I. Hauptgruppe (1 Außenelektron) nach steigender Kernladungszahl! Geben Sie dann für jedes Element die Anzahl der Elektronenschalen und die Bezeichnung der Außenschale an! Benutzen Sie die Übersicht am Anfang des Buches!

⑥ Geben Sie für die Elemente der VIII. Hauptgruppe (Kernladungszahlen 2, 10, 18, 36, 54 und 86) in einer Tabelle folgendes an: Symbol, Anzahl der Außenelektronen, Bezeichnung der Außenschale, Tendenz in der Änderung des Energieniveaus der Außenschale! Bei Schwierigkeiten Übersicht am Anfang des Buches benutzen!

⑦ Geben Sie für die Hauptgruppenelemente der 5. Periode jeweils die Anzahl der Elektronenschalen und die Bezeichnung der Außenschale an! Benutzen Sie die Übersicht am Anfang des Buches!

⑧ Geben Sie für alle Elemente der 4. Periode die Anzahl der Elektronenschalen und die Bezeichnung der Außenschale an! Verwenden Sie das Periodensystem der Elemente am Ende des Buches!

denen nur Hauptgruppenelemente stehen (1. ··· 3. Periode) und solchen, in die Haupt- und Nebengruppenelemente gemeinsam eingeordnet sind (4. ··· 7. Periode). Mit steigender Periodennummer nimmt auch das Energieniveau der Außenschale zu. ⑦
Alle Elemente einer Periode besitzen die gleiche Anzahl von Elektronenschalen und die gleiche Elektronenschale als Außenschale. ⑧
Die Reihenfolge 1 ··· 7 der Perioden ist zugleich die Reihenfolge, nach der die Elemente innerhalb der Gruppen geordnet sind.

▶ **Nummer der Periode ≙ Anzahl der Elektronenschalen**
≙ Bezeichnung der Außenschale

Auch innerhalb der Perioden sind die Elemente auf der Grundlage des Atombaus geordnet. Ordnungsprinzip für alle Elemente ist dabei ebenso wie in den Hauptgruppen die steigende Kernladung. Als weiteres Ordnungsprinzip für die Reihenfolge der Elemente in der Periode kommt die Anzahl der Außenelektronen in Frage. Es gilt aber nur für die Hauptgruppenelemente. Für die

Ordnung der Nebengruppenelemente innerhalb der Perioden gelten andere Prinzipien des Aufbaus der Atomhülle.

▶ **Bei den Hauptgruppenelementen einer Periode nimmt die Anzahl der Außenelektronen mit steigender Kernladung um 1 zu, bei den Nebengruppenelementen ist sie zumeist gleichbleibend 2.**

Stellung der Elemente im Periodensystem 12

Die Prinzipien für die Einordnung der Hauptgruppenelemente in das Periodensystem sind in Tabelle 5 zusammengestellt. ①

Tabelle 5 Prinzipien für die Einordnung der Hauptgruppenelemente in das Periodensystem

Bestandteil des Atoms	Ordnungsprinzip	Bedeutung für Stellung des Elementes im Periodensystem
Atomkern	1. Protonenzahl = Kernladungszahl	Ordnungszahl, Platz in Periode und Gruppe
Atomhülle	2. Anzahl der Elektronenschalen ≙ Bezeichnung der Außenschale (Energieniveau der Außenschale)	Periode, Platz (zugleich Reihenfolge) in der Gruppe
	3. Anzahl der Außenelektronen	Hauptgruppe, Platz (Reihenfolge) in der Periode

Für die Nebengruppenelemente gelten die Ordnungsprinzipien, die in der Tabelle 5 unter 1. und 2. angegeben sind.
Durch Anwendung der Merkmale des Atombaus als Prinzip für die Ordnung der Elemente ergibt sich für jedes Element eine charakteristische Stellung (Platz) im Periodensystem. Die Reihenfolge der Elemente beim allmählichen Aufbau der Atome, wie sie in der Übersicht am Anfang des Buches angegeben ist, stimmt daher mit der Reihenfolge der Elemente im Periodensystem überein. Deshalb ist die Ordnungszahl der Elemente ihrer Kernladungszahl gleich.
Die Ordnung der Hauptgruppenelemente nach den in Tabelle 5 genannten Merkmalen des Atombaus (Ordnungsprinzipien) in ein System läßt sich in einer Übersicht darstellen. Dieses System kann man als verkürztes Periodensystem der Elemente bezeichnen (↗ S. 30).
Im verkürzten Periodensystem gibt es in der 4. und 5. sowie 6. Periode zwischen den Ordnungszahlen der Elemente in der II. und III. Hauptgruppe einen Sprung. In der 4. Periode zum Beispiel beträgt die Differenz zwischen den Ordnungszahlen 20 und 31 10 Ordnungszahlen. Dieser Sprung erklärt sich daraus, daß mit steigender Kernladungszahl zunächst nicht mehr die Außenschale (N-Schale) aufgebaut wird, sondern weitere Elektronen in die

① Zeigen Sie im Periodensystem die Stelle, an der das Element a) mit der Kernladungszahl 36, b) mit der Protonenzahl 39, c) mit der Elektronenzahl 6 steht! Beachten Sie die Beziehungen zwischen diesen drei Zahlen und der Ordnungszahl!

② Das Nebengruppenelement Platin steht in der 6. Periode. Bezeichnen Sie die Außenschale und die Elektronenschalen, die in der Atomhülle von Platinatomen vorhanden sind!

③ Nennen Sie die Ordnungszahlen der Nebengruppenelemente, die in der 5. Periode zwischen II. und III. Hauptgruppe einzufügen sind! Wiederholen Sie dazu die Abschnitte 2 und 3!

④ Wodurch unterscheiden sich Atome der Elemente Selen und Brom voneinander?

noch nicht maximal besetzte M-Schale eingeordnet werden (↗ Übersicht am Anfang des Buches). Die Elemente der Ordnungszahlen 21 ··· 30 sind Nebengruppenelemente der 4. Periode. Ähnlich sind auch die anderen Differenzen zwischen den Ordnungszahlen in der 5. und 6. Periode aus dem Atombau zu erklären. ② ③

Die Anordnung der Nebengruppenelemente im Periodensystem geht aus der Tafel am Ende des Lehrbuchs hervor. Die Kernladungszahl (Ordnungszahl) der Nebengruppenelemente steigt in den Perioden von links nach rechts an, desgleichen in den Nebengruppen von oben nach unten.

Auf das Radium Ordnungszahl 88 in der 7. Periode folgt das Nebengruppenelement Aktinium (Ordnungszahl 89), und an dieses schließen sich die Elemente der **Aktinidengruppe** an (Ordnungszahlen 90 ··· 103).

▶ **Die Nebengruppenelemente stehen im Periodensystem in den Perioden 4 ··· 7. Zu jeder Hauptgruppe gibt es eine Nebengruppe. In den Perioden und Nebengruppen sind die Nebengruppenelemente nach steigender Kernladungszahl geordnet.**

Gesetzmäßigkeiten des Periodensystems 13

Mit steigender Kernladungszahl ändert sich in jeder Periode der Atomaufbau der Elemente. Das zeigt sich zum Beispiel darin, daß die Atome aufeinanderfolgender Elemente sich nur um 1 Proton im Kern und 1 Elektron in der Elektronenhülle unterscheiden, wenn man von den Unterschieden in der Neutronenzahl absieht. Durch diese verhältnismäßig geringfügigen Unterschiede im Atomaufbau entsteht aber bereits ein neues Element mit anderen Eigenschaften. ④

Beim Übergang vom Ende einer Periode zum Anfang der nächstfolgenden unterscheiden sich die Atome der Elemente hinsichtlich der Protonen- und Elektronenzahl immer um 1, die Unterschiede im Atombau sind hier aber wesentlich größer als zwischen den benachbarten Elementen einer Periode. Diese Gesetzmäßigkeit kommt anschaulich zum Ausdruck, wenn man die Änderung der Außenelektronenzahl bei den Hauptgruppenelementen so darstellt, daß sie bei steigender Kernladungszahl innerhalb der Perioden sichtbar wird (Abb. 16, S. 26).

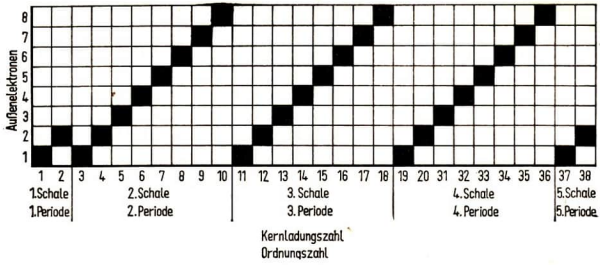


Abb. 16 Die Anzahl der Außenelektronen ändert sich bei den Hauptgruppenelementen mit steigender Kernladungszahl periodisch

▶ **In der Periode ändert sich der Atombau der Elemente mit steigender Kernladung allmählich. Beim Übergang von einer Periode zur nächstfolgenden ändert sich der Atombau immer sprunghaft.**

Aussagen über den Atombau aus dem Periodensystem 14

Wer die Prinzipien kennt, nach denen die Elemente auf Grund des Atombaus in das Periodensystem eingeordnet sind, kann aus der Stellung eines Elementes

Tabelle 6 Aussagen über den Atombau der Hauptgruppenelemente

Angabe des Periodensystems	Bezug zum Atombau	Zäsium	
		Angabe des Periodensystems	Atombau
Ordnungszahl	= Protonenzahl	55	55 Protonen im Kern
	= Kernladungszahl		Kernladung 55+
	= Elektronenzahl		55 Elektronen in der Atomhülle
Nummer der Periode	≙ Anzahl der Elektronenschalen	6	6 Elektronenschalen (1 ··· 6)
	≙ Bezeichnung der Außenschale		6. Schale (P-Schale als Außenschale)
Nummer der Hauptgruppe	≙ Anzahl der Außenelektronen	I	1 Elektron auf der Außenschale

① Vergleichen Sie den Atombau von 3 Elementen miteinander (Ordnungszahlen 10, 11, 12) hinsichtlich der Protonenzahl, der Elektronenzahl, der Anzahl der Außenelektronen und der Schalen. Bestimmen Sie die Differenzen zwischen den Elementen mit den Ordnungszahlen 10 und 11 sowie zwischen den Elementen mit den Ordnungszahlen 11 und 12!

im Periodensystem den Atombau herleiten. Er ist auch in der Lage, für mehrere Elemente Gemeinsamkeiten und Unterschiede im Atombau schnell aus dem Periodensystem zu erkennen.
Für wesentliche Aussagen über den Atombau aller Hauptgruppenelemente (eingeschränkt bei Helium) sind die Beziehungen in Tabelle 6 wichtig. Voraussetzung ist, daß zunächst der Platz des Elementes an Hand der Ordnungszahl oder des Symbols gefunden wird. ①
Bei Nebengruppenelementen sind nur Beziehungen zwischen der Ordnungszahl und der Nummer der Periode und dem Aufbau des Atoms sofort ersichtlich.

Entstehung von Ionen aus Atomen 15

Die meisten Atome können durch Abgabe oder Aufnahme von Elektronen, also durch Veränderung des Energieniveaus, ein Elektronenoktett erlangen. Da die Protonenzahl dabei erhalten bleibt, entstehen positiv beziehungsweise negativ geladene **Ionen.**

Positive Ionen

Das Natriumatom geht durch Abgabe eines Außenelektrons in das einfach positiv geladene Natrium-Ion über (Abb. 17). Das Natrium-Ion erhält dadurch eine Achterschale als Außenschale. Ähnlich wie das Natriumatom geben auch

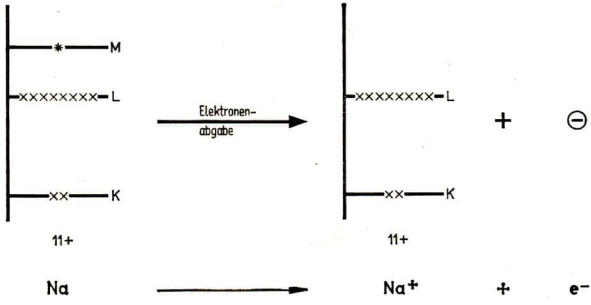


Abb. 17 Positive Ionen werden durch Elektronenabgabe aus Atomen gebildet

die Atome anderer Elemente der I. Hauptgruppe ihr Außenelektron leicht ab und bilden einfach positiv geladene Ionen. Dabei entsteht die Elektronenhülle des Edelgases, das im Periodensystem der Elemente vor dem betreffenden Element steht. Der Wasserstoff kann ebenfalls sein Außenelektron bei der Ionenbildung abgeben. Das verbleibende Proton ist aber frei nur kurzzeitig existent. Die Elemente der II. Hauptgruppe haben zwei Außenelektronen und können durch Abgabe derselben zweifach positiv geladene Ionen bilden:

$$\cdot Be \cdot \rightarrow [Be]^{2+} + 2\,e^-$$

Obwohl die Elektronen in einem Atom oder Ion einen bestimmten Abstand vom Kern nicht starr einhalten, lassen sich doch **Atomradien** beziehungsweise **Ionenradien** bestimmen. Diese Radien sind ein Maß für die Größe der Teilchen und werden in Nanometer[1] (nm) angegeben. Bei der Bildung positiver Ionen verlieren die Atome ihre bisherige äußere Elektronenschale. Deshalb wird der Radius des Teilchens kleiner (↗ Tafelwerk, S. 41). ① ② ③ ④

▶ **Atome mit kleiner Außenelektronenanzahl können durch Elektronenabgabe positiv geladene Ionen bilden. Dabei nimmt der Radius ab.**

Negative Ionen

Das Chloratom geht durch Aufnahme eines Elektrons in das einfach negativ geladene Chlorid-Ion über (Abb. 18). Bei dieser Ionenbildung wird die Außen-

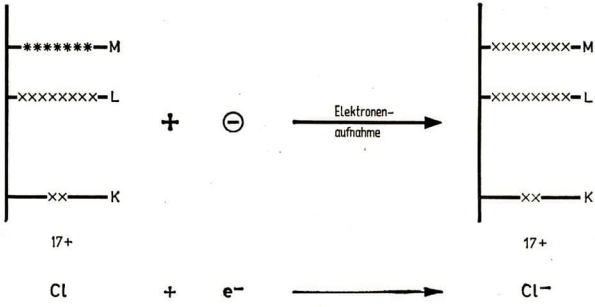


Abb. 18 Negative Ionen werden durch Elektronenaufnahme aus Atomen gebildet

schale des Chloratoms, die sieben Elektronen enthält, zur Achterschale aufgefüllt. Ähnlich wie das Chloratom bilden auch die Atome anderer Elemente der VII. Hauptgruppe unter Aufnahme eines Elektrons einfach negativ geladene Ionen. Dabei entsteht die Elektronenanordnung des im Periodensystem der Elemente folgenden Edelgases.

[1] $1\,nm = \frac{1}{10^9}\,m$

① Wie erklären Sie sich die positive Ladung des Natrium-Ions? Welches Edelgas hat die gleiche Elektronenhülle wie das Natrium-Ion?

② Zeichnen Sie die Energieniveauschemata für das Lithium-, Kalium-, Rubidium- und Zäsium-Ion! Welche Unterschiede bestehen zu den Energieniveauschemata der entsprechenden Edelgase?

③ Welches Atom hat die gleiche Elektronenhülle wie das Kalzium-Ion?

④ Zeichnen Sie die Atome und Ionen der Elemente Lithium und Beryllium im gleichen Maßstab! (↗ Tafelwerk, S. 41)

⑤ Wie entsteht die negative Ladung des Chlorid-Ions?

⑥ Bei welchem Edelgas treffen Sie den Aufbau der Elektronenhülle des Chlorid-Ions an?

⑦ Welches Edelgas hat die gleiche Elektronenhülle wie das zweifach negativ geladene Sulfid-Ion?

⑧ Welches Edelgas hat die gleiche Elektronenanordnung wie das negativ geladene Wasserstoff-Ion?

Die Elemente der VI. Hauptgruppe haben 6 Außenelektronen und können durch Aufnahme von zwei Elektronen zweifach negativ geladene Ionen bilden.

$$|\underline{\underline{O}}\cdot + 2\,e^- \rightarrow \left[|\underline{\underline{O}}|\right]^{2-}$$

Das Wasserstoffatom bildet nicht nur positiv geladene Wasserstoff-Ionen. Es kann auch ein Elektron aufnehmen, wodurch ein negativ geladenes Wasserstoff-Ion entsteht.
Entsteht aus einem Atom durch Elektronenaufnahme ein negativ geladenes Ion, so nimmt der Radius des Teilchens zu (↗ Tafelwerk, S. 41). ⑤ ⑥ ⑦ ⑧

▶ **Atome mit großer Außenelektronenzahl und Wasserstoffatome können durch Elektronenaufnahme negativ geladene Ionen bilden. Dabei nimmt der Radius zu.**
Bei der Entstehung von Ionen aus Atomen ändert sich nur die Elektronenzahl, wogegen die Protonenzahl erhalten bleibt. Ionen der Hauptgruppenelemente besitzen meist Edelgasschalen.

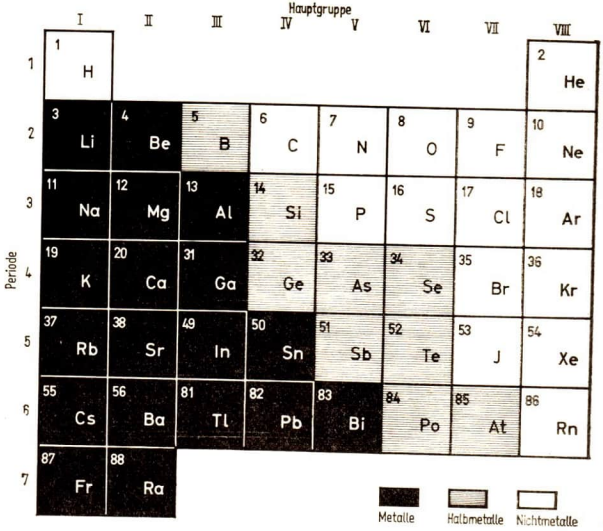
Eigenschaften der Elemente und Periodensystem 16

Die Eigenschaften der Elemente sind nicht zufällig, sondern sind durch den Bau der Atome bedingt. Auch hier gilt das Gesetz der Periodizität, das in der periodischen Wiederkehr charakteristischer Eigenschaften zum Ausdruck kommt.

Metalle und Nichtmetalle

Im Periodensystem der Elemente stehen in den Hauptgruppen Metalle und Nichtmetalle, in den Nebengruppen nur Metalle.

Die **Metalle** besitzen charakteristische Eigenschaften wie hohe elektrische Leitfähigkeit, gute Wärmeleitfähigkeit und metallischen Glanz. Die **Nichtmetalle** besitzen diese metallischen Eigenschaften nicht.
In der I. und II. Hauptgruppe befinden sich, abgesehen von Wasserstoff, Metalle. Die Anzahl der Metalle nimmt in den folgenden Hauptgruppen ab, dagegen nimmt die Anzahl der Nichtmetalle zu. In der VII. und VIII. Hauptgruppe stehen bevorzugt Nichtmetalle. Zwischen den Metallen und den Nichtmetallen gibt es Elemente, die sowohl metallische als auch nichtmetallische Eigenschaften besitzen. Diese Elemente nennt man **Halbmetalle**. ①
Nachstehende Übersicht zeigt die Verteilung der Metalle, Nichtmetalle und Halbmetalle in den Hauptgruppen.



Betrachtet man die Elemente in den Perioden mit steigender Ordnungszahl, so stellt man einen Übergang von den Metallen über die Halbmetalle zu den Nichtmetallen fest. Am Beginn einer neuen Periode steht stets ein Metall, wogegen am Ende einer jeden Periode ein Nichtmetall steht. Die Eigenschaften der Elemente ändern sich also von einer Periode zur anderen sprunghaft. ② ③

▶ **In den Perioden nimmt der Metallcharakter mit steigender Ordnungszahl ab, der Nichtmetallcharakter zu.**

① An welchen Stellen des Periodensystems der Elemente konzentrieren sich die Metalle, an welchen die Halbmetalle und an welchen die Nichtmetalle?

② Nennen Sie die Metalle, Halbmetalle und Nichtmetalle der 2. und 3. Periode!

③ Begründen Sie die sprunghafte Änderung der Eigenschaften der Elemente mit Hilfe des Atombaus!

④ Erläutern Sie die Änderungen der Eigenschaften in der V. Hauptgruppe!

Auch in den Hauptgruppen ändern sich die metallischen und nichtmetallischen Eigenschaften der Elemente gesetzmäßig. Besonders deutlich zeigt sich diese Änderung der Eigenschaften in der IV. Hauptgruppe. Hier ist mit steigender Ordnungszahl zu erkennen, daß der Metallcharakter zunimmt.
Während Kohlenstoff ein Nichtmetall ist, sind die Elemente Zinn und Blei Metalle. Dazwischen liegen die Halbmetalle Silizium und Germanium. Diese Änderungen der Eigenschaften treffen auch für die anderen Hauptgruppen mit Ausnahme der Edelgase zu. ④

▶ **In den Hauptgruppen nimmt der Metallcharakter mit steigender Ordnungszahl zu, der Nichtmetallcharakter ab.**

Atom- und Ionenradien

Die Atom- und Ionenradien ändern sich im Periodensystem der Elemente periodisch. Diese periodische Änderung ist eine der Ursachen für die Periodizität der Eigenschaften der Elemente.
Betrachtet man die Änderung des Atomradius in den Perioden, so stellt man fest, daß – abgesehen von den Edelgasen – mit zunehmender Kernladung der Atomradius sich verkleinert (Abb. 19). Mit zunehmender Kernladung steigt die Anziehungskraft zwischen dem Atomkern und der Elektronenhülle; die Elektronen werden stärker zum Kern hingezogen. Mit Beginn einer neuen

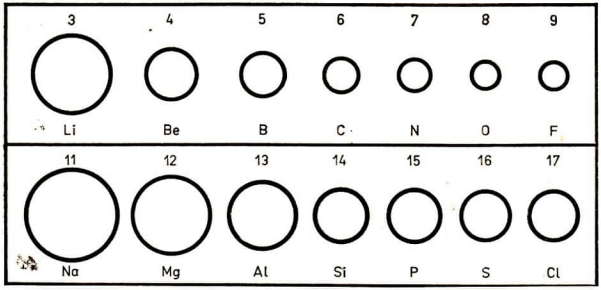


Abb. 19 Der Atomradius nimmt mit steigender Ordnungszahl innerhalb der Periode ab

Periode kommt eine weitere Elektronenschale hinzu. Dadurch vergrößert sich der Atomradius sprunghaft. Dann tritt wieder eine Abnahme des Atomradius ein wie in der vorhergehenden Periode. Mit steigender Ordnungszahl ändert sich also der Atomradius periodisch.
Diese periodische Änderung hat zur Folge, daß innerhalb der Hauptgruppen die Atomradien mit steigender Ordnungszahl zunehmen, da mit steigender Elektronenzahl das Volumen der Atomhülle größer wird. Auch der Ionenradius wird in den ersten beiden Hauptgruppen mit steigender Ordnungszahl größer. ① ②

▶ **Innerhalb einer Periode des Periodensystems der Elemente nimmt der Atomradius mit steigender Ordnungszahl ab; dagegen nimmt er innerhalb einer Hauptgruppe zu. Atomradien ändern sich mit steigender Ordnungszahl periodisch.**

Relative Atommasse

Die relative Atommasse eines Elementes läßt sich aus den Massenzahlen seiner Isotope berechnen. Die Massenzahl eines Atoms ist gleich der Summe aus Protonenzahl und Neutronenzahl. Da die Protonenzahl gleich der Kernladungszahl und diese wiederum gleich der Ordnungszahl ist, gilt folgende Beziehung:

▶ **Massenzahl = Ordnungszahl + Neutronenzahl**

Während die Ordnungszahl von Element zu Element jeweils um den Wert Eins zunimmt, steigt die relative Atommasse nicht so regelmäßig (↗ Periodensystem der Elemente am Ende des Buches). An einigen Stellen steht ein Element mit größerer relativer Atommasse als das nachfolgende Element. Zum Beispiel folgt auf Argon mit der relativen Atommasse 39,9 das Kalium mit der relativen Atommasse 39,1. Diese Erscheinung ist auf die Existenz von Isotopen zurückzuführen. Das Element Argon besteht nämlich zu 99,6% aus dem Isotop $^{40}_{18}Ar$, das Element Kalium zu 93,3% aus dem Isotop $^{39}_{19}K$. ③ ④ ⑤ ⑥

▶ **Innerhalb einer Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente nimmt die relative Atommasse mit steigender Ordnungszahl zu.**

Stöchiometrische Wertigkeit

Bei der Bestimmung der stöchiometrischen Wertigkeit der Hauptgruppenelemente muß man zwischen der gegenüber Sauerstoff und der gegenüber Wasserstoff unterscheiden (Tab. 7).
Aus Tabelle 7 geht hervor, daß die höchste stöchiometrische Wertigkeit der Hauptgruppenelemente der 3. Periode gegenüber Sauerstoff von I ··· VII ansteigt und damit gleich der Hauptgruppennummer des Periodensystems ist. Diese Beziehung gilt auch für die anderen Perioden (Abb. 20). Von dieser periodischen Gesetzmäßigkeit ausgenommen sind die Elemente der VIII. Hauptgruppe sowie die Elemente Fluor und Brom. Die Edelgase bilden im allgemeinen keine Verbindungen. Fluor ist in Verbindungen immer stöchiometrisch einwertig; Brom tritt maximal fünfwertig auf.

① Zeichnen Sie die Kurven der Atom- und Ionenradien der ersten beiden Hauptgruppen indem Sie in einem Koordinatensystem auf der Abszissenachse die Ordnungszahlen und auf der Ordinatenachse die Radien auftragen!

② Bestimmen Sie, wo sich im Periodensystem das Element mit dem kleinsten und das Element mit dem größten Atomradius befinden (die Edelgase bleiben dabei unberücksichtigt)!

③ Berechnen Sie die Massenzahlen für die ersten zehn Elemente des Periodensystems! Wählen Sie das jeweils häufigste Isotop aus! (↗ Chemie in Übersichten, S. 14)

④ Überzeugen Sie sich davon, daß im allgemeinen mit der Kernladungszahl der Elemente die relative Atommasse ansteigt!

⑤ Suchen Sie im Periodensystem der Elemente weitere Fälle, bei denen ein Element eine größere relative Atommasse besitzt als das nachfolgende!

⑥ Stellen Sie die Änderung der relativen Atommasse der Elemente in den einzelnen Hauptgruppen graphisch dar!

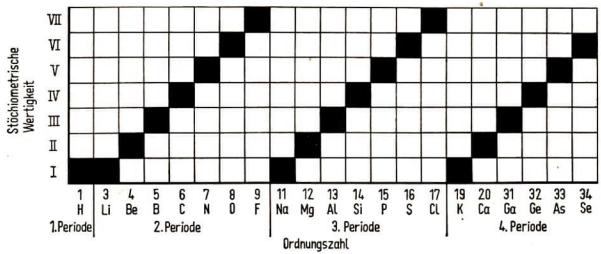


Abb. 20 Periodische Änderung der stöchiometrischen Wertigkeit gegenüber Sauerstoff

Tabelle 7 Hauptgruppennummer und stöchiometrische Wertigkeit

Hauptgruppennummer	I	II	III	IV	V	VI	VII
Oxide der Hauptgruppenelemente in der 3. Periode	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	Cl_2O_7
höchste stöchiometrische Wertigkeit gegenüber Sauerstoff	I	II	III	IV	V	VI	VII
Wasserstoffverbindungen der Hauptgruppenelemente in der 2. Periode	LiH	BeH_2	BH_3	CH_4	NH_3	OH_2 (H_2O)	FH (HF)
höchste stöchiometrische Wertigkeit gegenüber Wasserstoff	I	II	III	IV	III	II	I

Einige Elemente der Hauptgruppen III ··· VII können auch gegenüber Sauerstoff eine um zwei Stufen niedrigere stöchiometrische Wertigkeit besitzen. Die höchste stöchiometrische Wertigkeit der Hauptgruppenelemente gegenüber Sauerstoff läßt sich aus dem Periodensystem ablesen. Gleichzeitig besteht eine Beziehung zum Atombau der Elemente. ① ② ③

▶ **Höchste stöchiometrische Wertigkeit der Elemente der I. ··· VII. Hauptgruppe gegenüber Sauerstoff = Hauptgruppennummer = Anzahl der Außenelektronen**

Aus der Tabelle 7 geht auch der Zusammenhang zwischen der höchsten stöchiometrischen Wertigkeit der Hauptgruppenelemente der 2. Periode gegenüber Wasserstoff und der Hauptgruppennummer des Periodensystems hervor. Da diese Gesetzmäßigkeit auch für die anderen Perioden gilt, kann man sagen, daß sich die höchste stöchiometrische Wertigkeit gegenüber Wasserstoff mit steigender Ordnungszahl periodisch ändert. ④ ⑤

▶ **Die höchste stöchiometrische Wertigkeit der Hauptgruppenelemente gegenüber Wasserstoff ist bei den Hauptgruppen I ··· IV gleich der Gruppennummer, bei den Hauptgruppen V ··· VII gleich der Differenz von acht und der Gruppennummer.**

Basizität und Azidität

Fast alle Elemente verbinden sich mit Sauerstoff und bilden dabei Oxide. Sofern diese Elementoxide mit Wasser reagieren, entstehen entweder Basen oder Säuren. ⑥

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

$$SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_3$$

Das Verhalten einer Verbindung als Base beziehungsweise als Säure kann man aus den unterschiedlichen Atom- beziehungsweise Ionenradien und der daraus folgenden unterschiedlichen Anziehungskraft der Atome beziehungsweise Ionen erklären.
Für die Dissoziation dieser Verbindungen gibt es zwei Möglichkeiten (Abb. 21), einmal zwischen Sauerstoff und dem betreffenden Element, zum anderen zwischen Sauerstoff und Wasserstoff. Als Beispiel werden die Verbindungen zwischen Elementoxiden der 3. Periode und Wasser betrachtet. Während der Ionenradius der Elemente mit steigender Kernladung immer mehr abnimmt, bleibt der Radius der Sauerstoff- und Wasserstoffatome konstant. Folglich ändert sich nur die Anziehungskraft zwischen Sauerstoff und dem Element, und zwar nimmt diese zu. Die Abspaltung der Hydroxidgruppe wird immer schwieriger. Die basische Reaktion dieser Stoffe nimmt also ab.

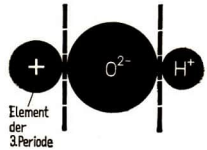


Abb. 21
Zwei Möglichkeiten der Dissoziation eines Hydroxids

① • Geben Sie die Formeln für die möglichen Oxide der 2. Periode an! (Die Elemente sollen dabei die höchste stöchiometrische Wertigkeit gegenüber Sauerstoff haben.)

② • Welche Formeln haben die Oxide der Elemente Stickstoff, Phosphor und Schwefel mit der im Vergleich zur maximalen Wertigkeit um zwei Stufen niedrigeren stöchiometrischen Wertigkeit?

③ Erläutern Sie den Zusammenhang zwischen Atombau, Stellung der Elemente im Periodensystem und Eigenschaften der Elemente!

④ • Nennen Sie die Formeln für die Wasserstoffverbindungen der Hauptgruppenelemente der 3. Periode!

⑤ Fertigen Sie eine Darstellung nach Art der Abbildung 20 für die periodische Änderung der stöchiometrischen Wertigkeit gegenüber Wasserstoff an!

⑥ • Nennen Sie weitere Oxide der 3. Periode! Stellen Sie die Reaktionsgleichungen für die möglichen Reaktionen mit Wasser auf!

Wenn durch die genannten Einflüsse Sauerstoff und Wasserstoff ebenso stark angezogen werden wie Sauerstoff und das betreffende Element, so können sich sowohl Hydroxid- als auch Wasserstoff-Ionen abspalten. Das ist beim Aluminiumhydroxid der Fall; es bildet sowohl mit Säuren als auch mit Basen Salze. Dieses Verhalten eines Stoffes bezeichnet man als **amphoter**[1], die Erscheinung als **Amphoterie**.

Geht man in der 3. Periode weiter nach rechts, so verkleinert sich der Ionenradius der untersuchten Elemente immer mehr. Damit nimmt die Anziehungskraft zwischen Sauerstoff und dem Element immer mehr zu, so daß die Abspaltung nur noch zwischen Sauerstoff und Wasserstoff erfolgt. Die Stoffe reagieren als Säure.

Bei den Verbindungen der Elemente in der 3. Periode gibt es mit steigender Ordnungszahl einen Übergang von basischen über amphotere zu sauren Eigenschaften (Tab. 8).

[1] amphoteros (griech.) = beides zugleich

Tabelle 8 Änderung der basischen und sauren Eigenschaften der Verbindungen 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_5AlO_4)	H_4SiO_4	H_3PO_4	H_2SO_4	$HClO_4$
saurer Charakter			zunehmend →				
basischer Charakter		← zunehmend					

Die Erscheinung findet man auch in anderen Perioden. Am Beginn einer jeden Periode (mit Ausnahme der ersten) steht ein Element mit stark basischem Oxid; mit steigender Ordnungszahl verstärkt sich jedoch der saure Charakter, und der basische nimmt ab. Beim Übergang zu einer neuen Periode tritt auch hier eine sprunghafte Änderung auf. Die basischen und sauren Eigenschaften der Oxide ändern sich also periodisch mit der Ordnungszahl. ①

▶ **Innerhalb jeder Periode (mit Ausnahme der ersten) nimmt bei den Elementen der Hauptgruppen mit steigender Ordnungszahl der basische Charakter der Oxide 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 und deren Verbindungen mit Wasser auf, die sich aus dem Atombau erklären lassen. In der I. Hauptgruppe zum Beispiel nimmt der Ionenradius der Elemente mit steigender Ordnungszahl zu. Dadurch verringert sich die Anziehungskraft zwischen dem Metall-Ion und dem Hydroxid-Ion. In wäßriger Lösung können deshalb die Hydroxide mit einem großen Metall-Ion leichter dissoziieren. Dadurch nimmt der basische Charakter, der durch die Menge der frei beweglichen Hydroxid-Ionen bestimmt ist, innerhalb dieser Hauptgruppe mit steigender Ordnungszahl zu. Ähnliches gilt auch für die anderen Hauptgruppen. Der saure Charakter der Oxide und Sauerstoffsäuren wird dagegen in den Hauptgruppen mit steigender Ordnungszahl schwächer. ②

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

Berücksichtigt man die Beziehungen in den Perioden und Hauptgruppen, so ergibt sich eine Einteilung der Elemente des Periodensystems in basenbildende, amphotere und säurebildende Elemente (↗ Periodensystem der Elemente am Ende des Buches). ③
Die Gesetzmäßigkeiten des chemischen Charakters der Elemente im Periodensystem stimmen meist mit denen des Metall-, Halbmetall- und Nichtmetall-Charakters der Elemente überein. ④

Entwicklung des Periodensystems der Elemente 17

Bis zu Beginn des 19. Jahrhunderts war bereits eine große Anzahl 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 Anfang des 19. Jahrhunderts von dem deutschen Chemiker Johann Wolfgang Doebereiner (Abb. 22) unternommen. Doebereiner faßte jeweils drei chemisch ähnliche Elemente, zum

① Erläutern Sie die Änderung der basischen und sauren Eigenschaften in der 2. Periode!

② Welches Hydroxid hat den stärksten, welches den schwächsten basischen Charakter: Kalziumhydroxid, Magnesiumhydroxid, Bariumhydroxid?

③ An welchen Stellen des Periodensystems der Elemente konzentrieren sich die basenbildenden, an welchen die amphoteren und an welchen die säurebildenden Elemente?

④ Vergleichen Sie die Einteilung der Elemente in Metalle, Halbmetalle und Nichtmetalle (↗ S. 30) mit der Einteilung in basenbildende, amphotere und säurebildende Elemente (↗ Ende des Buches)! Bei welchen Elementen stimmen die analogen Einteilungsgesichtspunkte überein, bei welchen Elementen gibt es Unterschiede?

Beispiel Chlor, Brom und Jod, zu einer Gruppe zusammen, die er **Triade** nannte.

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

Die Arbeiten des deutschen Chemikers LOTHAR MEYER (Abb. 23) führten beim Systematisieren der Elemente zu einem beachtlichen Erfolg. Er systematisierte die chemischen Elemente in einer Tabelle auf der Grundlage physikalischer Werte, wie der relativen Atommasse. Meyer nutzte jedoch seine Erkenntnisse nicht zur Korrektur noch unzureichend bestimmter Atommassen oder zur Voraussage noch unbekannter Elemente. Er betrachtete die Periodizität nur als ein Prinzip, die bekannten Elemente zu systematisieren, und nicht als Folge eines Naturgesetzes. Für seine Arbeiten erhielt er gemeinsam mit D. I. Mendelejew die Davy-Medaille der Royal Society in London.

Im Jahre 1869 entdeckte der russische Chemiker DMITRI IWANOWITSCH MENDELEJEW (Abb. 24) das **Gesetz der Periodizität**, das die allgemeine, gesetzmäßige Grundlage für die Systematisierung der Elemente darstellt. Mende-



Abb. 22 Johann Wolfgang Doebereiner

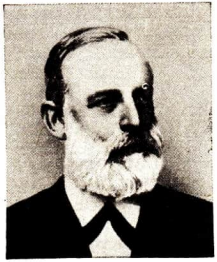


Abb. 23 Lothar Meyer



Abb. 24 Dmitrij Iwanowitsch Mendelejew

lejew ordnete die Elemente nach steigender Atommasse und berücksichtigte dabei die wesentlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften. Zu seiner Zeit war der Atombau noch nicht erforscht, insbesondere hatte man die Protonen als Ladungsträger und damit die Kernladungszahl noch nicht entdeckt, nach der heute die Elemente geordnet werden. ① ②

Mendelejew stellte die bisher bekannten Elemente in einer Tabelle zusammen, die mit der unabhängig von seinen Arbeiten entwickelten Tafel L. Meyers im wesentlichen übereinstimmte. Da Mendelejew die Periodizität der Eigenschaften der Elemente als ein allgemeines Gesetz erkannte, konnte er mit Hilfe seiner Tafel Voraussagen über mehrere Elemente machen, die noch nicht entdeckt waren. ③

In seiner Tafel des Periodensystems ließ Mendelejew für noch nicht bekannte Elemente einige Stellen offen, sagte die Existenz von elf Elementen voraus und gab sogar deren Eigenschaften an. Die Eigenschaften der Elemente Gallium, Skandium und Germanium und ihrer Verbindungen bestimmte Mendelejew aus ihrer Stellung im Periodensystem, obwohl diese bis dahin noch unbekannt waren. Er sagte sogar wissenschaftlich begründet voraus, mit welchen anderen Elementen zusammen diese damals noch unbekannten Elemente vorkommen müssen. Auf der Grundlage des Gesetzes der Periodizität konnte Mendelejew aus der Stellung eines Elementes im Periodensystem seine Atommasse berechnen. Er berücksichtigte dabei jeweils die zwei Nachbarelemente innerhalb der Gruppe und innerhalb der Periode. Mendelejew war es mit seiner Methode möglich, die um 1870 noch ungenau bestimmten Atommassen zu berichtigen und für noch nicht entdeckte Elemente die ungefähre Größe der Atommasse anzugeben. ④

Die Entdeckung des Gesetzes der Periodizität und das Periodensystem der Elemente beeinflußten die weitere chemische Forschung grundlegend. Im Jahre 1886 entdeckte der deutsche Chemiker Clemens Winkler (Abb. 25) das Element Germanium und stellte fest, daß die Eigenschaften des Germaniums den von Mendelejew schon im Jahre 1871 vorausgesagten Eigenschaften des „Eka-Siliziums Es“[1] entsprachen.

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.

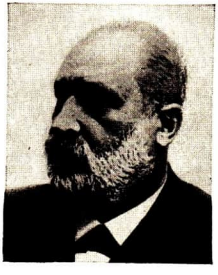


Abb. 25 Clemens Winkler

Die Tafel Mendelejews enthielt 63 chemische Elemente, mehr waren um 1870 nicht bekannt. Bis zum Jahre 1925 wurden weitere 24 Elemente entdeckt.

In der Reihenfolge der Elemente bis zum Uran bestanden bis zum Jahre 1937 noch vier Lücken. Die Elemente Technetium, Pro-

[1] eka (sanskrit) = nach

① Ordnen Sie die ersten zwanzig Elemente nach steigender Atommasse! Was stellen Sie fest?

② Formulieren Sie das Gesetz der Periodizität so, wie es Mendelejew tun mußte!

③ Worin besteht der Unterschied zwischen den Arbeiten Meyers und Mendelejews?

④ Berechnen Sie die Atommassen von Magnesium und Arsen aus den Atommassen der vier Nachbarelemente im Periodensystem!

methium, Astat und Franzium konnten in der Natur nicht gefunden werden. Sie wurden erst zwischen 1937 und 1945 künstlich erzeugt.
Als im Jahre 1955 eine Gruppe amerikanischer Forscher das Element mit der Ordnungszahl 101 entdeckte, nannte sie es Mendelevium. Damit wurden die Verdienste Mendelejews gewürdigt, der als erster das Periodensystem zur Voraussage unbekannter Elemente benutzte und damit die Voraussetzungen für die Entdeckung noch unbekannter Elemente geschaffen hatte.

▶ **Aus der historischen Entwicklung des Periodensystems der Elemente folgt, daß dieses System nicht abgeschlossen ist. Neu entdeckte Elemente können ohne Schwierigkeiten in diesem System aufgenommen werden.**

Die Erforschung des Atombaus im 20. Jahrhundert führte dazu, das Gesetz der Periodizität zu begründen. Auf diese Möglichkeit hatte Mendelejew bereits im Jahre 1891 hingewiesen. Die Entdeckung des Gesetzes der Periodizität 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 fassen viele Erfahrungen der Chemiker sinnvoll zusammen.

Wiederholung 18

1. Beschreiben Sie den Aufbau des Periodensystems! Skizzieren Sie das Schema des Periodensystems und setzen Sie aus dem Gedächtnis die Symbole der ersten 18 Elemente ein!
2. Welche Besonderheiten unterscheiden die Atome der VIII. Hauptgruppe von den Atomen in den anderen Hauptgruppen?
3. Überzeugen Sie sich, daß Sie verstanden haben, wie das Periodensystem zustande kommt! Leiten Sie an Hand der Elektronenschalen der Edelgase die Elektronenanordnungen der Elemente mit den Ordnungszahlen 7, 13 beziehungsweise 19 ab. Tragen Sie diese Elektronenanordnungen in eine Tabelle ein!
4. Stellen Sie die Kenngrößen des Periodensystems der Elemente (z. B. Ordnungszahl, Periodennummer) und des Atombaus (z. B. Kernladung, Protonenzahl) sowie ihre gegenseitigen Beziehungen zusammen!
5. Im Atom eines Hauptgruppenelementes sind 4 Schalen mit Elektronen besetzt, davon enthält die äußere 3. Geben Sie Periode und Hauptgruppe an, in denen das Element steht! Wie heißt es?

6. Bestimmen Sie aus dem Atombau die Stellung der Hauptgruppenelemente Beryllium, Zinn und Jod im Periodensystem der Elemente!
7. Welche Beziehung besteht zwischen den Ordnungszahlen der Edelgase und den Quadraten ganzer Zahlen? (Bilden Sie die Differenz der Ordnungszahlen zweier aufeinanderfolgender Edelgase!)
8. Erläutern Sie an Hand von Zeichnungen die Ionenbildung bei folgenden Elementen:
   a) Kalium, b) Aluminium, c) Brom, d) Schwefel!
9. Die Radien folgender Ionen betragen:

F^-	0,14 nm	Cl^-	0,18 nm
Na^+	0,10 nm	K^+	0,13 nm

   Warum ändert sich die Größe der Ionen gerade in dieser Weise?
10. Definieren Sie die Begriffe Metall, Halbmetall, Nichtmetall!
11. Stellen Sie die Abhängigkeit des Nichtmetall- beziehungsweise Metallcharakters der Elemente von der Ordnungszahl schematisch dar!
12. Teilen Sie die Elemente Kalium, Arsen, Aluminium, Xenon, Brom, Silizium und Phosphor in Metalle, Halbmetalle und Nichtmetalle ein!
13. Geben Sie die Verteilung der Metalle und Nichtmetalle a) im Periodensystem, b) in den einzelnen Perioden, c) in den einzelnen Hauptgruppen an!
14. Die Dichte von Kalzium beträgt $1{,}54\,\frac{g}{cm^3}$. Berechnen Sie das Volumen eines Grammatoms Kalzium!
15. Welche gemeinsamen Merkmale des Atombaus 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!
16. Suchen Sie aus den folgenden Verbindungen die Elemente heraus, die a) stöchiometrisch einwertig, b) zweiwertig, c) dreiwertig, d) vierwertig, e) fünfwertig, f) sechswertig vorliegen! (Setzen Sie dabei Einwertigkeit des Wasserstoffs und Zweiwertigkeit des Sauerstoffs voraus!)
   SO_2, SO_3, NaH, Na_2O, HCl, HF, Cl_2O, PH_3, NH_3, NO, N_2O_3, NO_2, N_2O_5, H_2S, Al_2O_3, SiO_2, P_4O_6, P_4O_{10}, Mn_2O_7, Cr_2O_3, CrO_3, FeO, Fe_2O_3, MgO, CaO, TiO_2, V_2O_5, NiO, Cu_2O, CuO, As_4O_6, As_4O_{10}, SnO, SnO_2.
17. Stellen Sie für die Elemente der 2. Periode die Änderung der basischen und sauren Eigenschaften der Oxide in einer Tabelle dar!
18. Stellen Sie in einem Schema die Abhängigkeit der basischen beziehungsweise sauren Eigenschaften der Oxide von der Ordnungszahl dar!
19. Geben Sie an Hand der Stellung im Periodensystem für Kalzium (Kernladungszahl 20): a) Wertigkeit, b) metallischen beziehungsweise nichtmetallischen Charakter, c) Charakter des Oxides und Hydroxides! Vergleichen Sie insbesondere mit seinen Nachbarelementen in der Hauptgruppe und in der Periode!
20. Bestimmen Sie aus der Stellung des Siliziums im Periodensystem a) die Wertigkeit des Elementes, b) die Zusammensetzung des Oxides, c) den Charakter des Oxides!
21. Welche Eigenschaften von Magnesium und seinen Verbindungen können Sie aus der Stellung dieses Elementes im Periodensystem nennen?

Chemische Bindung

Chemische Reaktionen sind dadurch gekennzeichnet, daß chemische Bindungen gelöst und andere gebildet werden.
Das Wesen chemischer Reaktionen besteht in der Umordnung von Atomen und Ionen oder in der Umwandlung dieser beiden Teilchenarten ineinander. Bei der Umwandlung ändert sich die Verteilung der **Valenzelektronen**[1]; sie werden umgruppiert. Valenzelektronen sind die Elektronen eines Atoms, die bei einer chemischen Reaktion betätigt werden können. Bei den Hauptgruppenelementen sind das die Elektronen der äußeren Schale. Bei den Nebengruppenelementen können auch Elektronen der darauffolgenden inneren Schale Valenzelektronen sein.
Mit Hilfe der chemischen Bindung und des Atombaus können sowohl physikalische Eigenschaften wie Härte und Schmelztemperatur als auch das chemische Verhalten der Stoffe erklärt werden. Die chemische Bindung kann auf verschiedene Weise erfolgen. Man unterscheidet drei ideale Grenzfälle, die **Ionenbeziehung**, die **Atombindung** und die **metallische Bindung**. Zwischen diesen Grenzfällen gibt es jedoch eine Vielzahl von Übergangsformen der chemischen Bindung. Die Mehrzahl der chemischen Verbindungen trägt einen solchen Übergangscharakter.

Ionenbeziehung 19

Wesen der Ionenbeziehung

Voraussetzung für die **Ionenbeziehung** oder **heteropolare**[2] **Bindung** ist das Vorhandensein von Ionen. Diese können durch Abgabe oder Aufnahme von Elektronen aus Atomen entstehen.
Ein Beispiel für eine Verbindung mit Ionenbeziehung ist Natriumchlorid. Es besteht aus einfach positiv geladenen Natrium-Ionen und einfach negativ geladenen Chlorid-Ionen. Die ungleichartigen elektrischen Ladungen ziehen einander an. Die elektrostatischen Anziehungskräfte eines Ions wirken nach allen Richtungen des Raumes und werden nicht von nur einem andersartig geladenen Ion abgesättigt. Deshalb zieht jedes Ion eine bestimmte Anzahl andersartig geladener Ionen an. Dabei ordnen sich die Natrium- und Chlorid-Ionen in bestimmter Weise und bilden einen **Ionenkristall**. Da der gesamte Ionenverband elektrisch neutral ist, befinden sich in dem Ionenkristall genau so viel Natrium-Ionen wie Chlorid-Ionen.

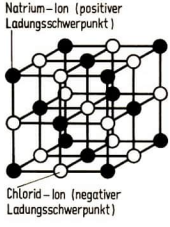
[1] valere (lat.) = wert sein [2] heteros (griech.) = der andere

Die Metalle der Hauptgruppen I ··· III bilden besonders mit den typischen Nichtmetallen Verbindungen mit Ionenbeziehung. Wichtige Beispiele sind Metallchloride und einige Metalloxide. Auch die Salze der sauerstoffhaltigen Säuren sind aus Ionen aufgebaut. Bei den Hauptgruppenelementen ist die Tendenz zur Bildung von Ionenbeziehung im allgemeinen um so größer, je weiter entfernt sie im Periodensystem der Elemente voneinander angeordnet sind. ① ② ③ ④

▶ **Die Ionenbeziehung beruht auf der elektrostatischen Anziehung entgegengesetzt geladener Ionen. Sie liegt hauptsächlich in Verbindungen zwischen einem Metall und einem Nichtmetall vor.**

Struktur von Stoffen mit Ionenbeziehung

In einem Ionenkristall sind die positiv und negativ geladenen Ionen regelmäßig angeordnet. Die räumliche Anordnung der Ionen im Ionenkristall wird als **Ionengitter** bezeichnet. Im Ionengitter des Natriumchlorids (Abb. 26) ist jedes Ion von sechs entgegengesetzt geladenen Ionen umgeben. Der kürzeste Abstand der Mittelpunkte zweier benachbarter Ionen ist gleich der Summe der Radien eines Natrium- und eines Chlorid-Ions. Man kann sich daher vorstellen, daß die Ionen im Kristall einander berühren (Abb. 27).
Der Natriumchloridkristall kann durch einfaches Aneinanderlegen von Elementarzellen aufgebaut werden. Die **Elementarzelle** ist die kleinste Raumeinheit, aus der sich ein Kristall aufbauen läßt. Sie ist beim Natriumchlorid ein Würfel.
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.



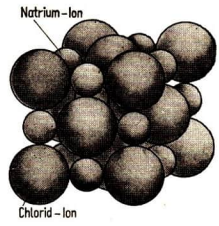


Abb. 26 Im Ionengitter des Natriumchlorids sind die positiven und negativen Ladungsschwerpunkte getrennt angeordnet
Abb. 27 Packung der Ionen im Ionengitter des Natriumchlorids

▶ **Ein Ionenkristall baut sich aus positiv und negativ geladenen Ionen in regelmäßiger Anordnung auf (Ionengitter). Die Ionengitter (Gittertyp) werden durch Elementarzellen charakterisiert.**

Struktur und Bindungsverhältnisse bestimmen mit die Eigenschaften der Verbindungen. Viele Verbindungen mit Ionenbeziehung haben salzartigen Charakter.

① Erläutern Sie die Umordnung der Elektronen bei der Reaktion von Natrium mit Chlor!

② Geben Sie die Bildung von Magnesium- und Chlorid-Ionen aus den entsprechenden Atomen in der Elektronenschreibweise an!

③ Welche Ladungen haben folgende Ionen: a) Kalzium-Ion, b) Aluminium-Ion, c) Sulfid-Ion?

④ Sagen Sie auf der Grundlage des Periodensystems der Elemente voraus, in welchen Verbindungen Ionenbeziehung vorliegen könnte!

⑤ Versuchen Sie gedanklich, die Atome von a) Kalium und Chlor, b) Magnesium und Sauerstoff und c) Fluor und Fluor so zu binden, daß jedes Atom ein Elektronenoktett erhält!

Die allseitig wirkenden Anziehungskräfte binden die Ionen in den Ionengittern verhältnismäßig fest. Die Ionen können nur gewisse Schwingungen um ihre Ruhelage ausführen. Daher sind die salzartigen Verbindungen bei Raumtemperatur fest. Erst durch erhebliche Wärmezufuhr kann die Bewegungsenergie der Ionen so weit erhöht werden, daß die Gitterkräfte überwunden werden und das Gitter zusammenbricht. Dann ist die Schmelztemperatur erreicht, die bei den salzartigen Stoffen verhältnismäßig hoch liegt (Tab. 9).

Tabelle 9 Eigenschaften einiger Verbindungen

Verbindungen	Schmelztemperatur	Siedetemperatur
Natriumchlorid	800 °C	1440 °C
Kaliumjodid	686 °C	1330 °C

Viele Ionenkristalle sind in Wasser löslich. Eine weitere charakteristische Eigenschaft der Verbindungen mit Ionenbeziehung besteht darin, daß sie in der Schmelze und in wäßrigen Lösungen den elektrischen Strom leiten.

Atombindung 20

Bei chemischen Reaktionen können die Atome Achterschalen (bzw. Zweierschalen) ausbilden. Sie gehen in einen Zustand geringerer Gesamtenergie über. Eine Möglichkeit besteht in der Aufnahme oder Abgabe von Elektronen, wodurch aus Atomen Ionen entstehen. Die Atome können auch durch gemeinsamen Besitz an Elektronen ein Elektronenoktett (bzw. Elektronenduett) erreichen. Dieses allgemeine Verhalten der Atome der meisten Hauptgruppenelemente findet seinen Ausdruck in der **Oktettregel**. ⑤

▶ **Die Oktettregel besagt, daß Atome der meisten Hauptgruppenelemente bei chemischen Reaktionen das Bestreben haben, ein Elektronenoktett zu erreichen.**

Reine Atombindung

Das bei Raumtemperatur gasförmige Chlor besteht aus zweiatomigen Molekülen. Die beiden Chloratome können ihr Elektronenoktett nicht durch Abgabe oder Aufnahme von Elektronen bilden. Sie erreichen vielmehr ihr Elektronenoktett durch **gemeinsame Elektronen** und werden dadurch aneinander gebunden. Vereinfacht dargestellt steuert jedes der sich verbindenden Chloratome ein Elektron bei:

$$|\underline{\underline{Cl}}\cdot + \cdot\underline{\underline{Cl}}| \rightarrow |\underline{\underline{Cl}}\text{—}\underline{\underline{Cl}}|$$

Die bindenden Elektronen gehören sowohl dem einen als auch dem anderen Chloratom an. Jedes der beiden Atome im Chlormolekül hat dadurch die stabile Achterschale des Edelgases Argon.
Die beiden beteiligten Atome des Elementes tragen keine elektrischen Ladungen. Die beschriebene Art der Bindung heißt **reine Atombindung.** Sie wird ferner als **homöopolare**[1] **Bindung** bezeichnet. Die reine Atombindung liegt nur zwischen gleichartigen Atomen der Nichtmetalle vor. ①
So besitzt auch das Wasserstoffmolekül eine reine Atombindung:

$$H\cdot + \cdot H \rightarrow H\text{—}H$$

Im Stickstoffmolekül N_2 sind die Stickstoffatome durch drei gemeinsame Elektronenpaare verbunden. Dadurch erreicht jedes Stickstoffatom ein Elektronenoktett: $|N \equiv N|$

▶ **Die reine Atombindung wird durch gemeinsame Elektronen bewirkt. Sie liegt vor allem zwischen gleichartigen Atomen von Nichtmetallen vor.**

Koordinative Bindung

Bei der reinen Atombindung steuert jedes der beiden sich verbindenden Atome ein Elektron bei. Die bindenden Elektronen können auch nur von einem Atom geliefert werden. Dies ist zum Beispiel beim Schwefeldioxid SO_2 der Fall. Das bindende Elektronenpaar stammt in diesem Molekül vom Schwefel. Diese Tatsache wird durch einen Pfeil in der Formel gekennzeichnet:

$$\underline{\underline{O}}\text{=}S \rightarrow \underline{\underline{O}}|$$

Trotzdem reagieren aber beide Sauerstoffatome des Schwefeldioxids gleichartig. Eine Bindung, bei der zwei Teilchen in dieser Weise aneinandergefügt oder koordiniert werden, heißt **koordinative Bindung**. Auch bei dieser besonderen Art der Atombindung können die Atome ein Elektronenoktett erreichen. ② Während Schwefeldioxid nur ein koordinativ gebundenes Sauerstoffatom im Molekül enthält, besitzt Schwefeltrioxid SO_3 zwei koordinativ gebundene Sauerstoffatome:

$$\begin{array}{l} \underline{\underline{O}}\text{=}S \rightarrow \underline{\underline{O}}| \\ \quad\ \downarrow \\ \quad |\underline{\underline{O}}| \end{array}$$

[1] homoios (griech.) = ähnlich

① Geben Sie die Bildung eines Brommoleküls mit Hilfe der Elektronenschreibweise an!

② Zeigen Sie an Hand der Elektronenformeln für Schwefeldioxid und Schwefeltrioxid die Gültigkeit der Oktettregel für beide Atomarten!

③ Erläutern Sie die Unterschiede der Bindungsverhältnisse hinsichtlich der Elektronenverteilung bei den in Abbildung 28 angegebenen Stoffen!

▶ **Die koordinative Bindung ist eine besondere Art der Atombindung. Die bindenden Elektronen stammen von einem Atom.**

Atombindung mit partiellem Ionencharakter

Außer den Grenzfällen reine Atombindung und Ionenbeziehung gibt es eine Vielzahl von Übergangsformen der chemischen Bindung, bei denen die Atombindung oder die Ionenbeziehung mehr oder weniger ausgeprägt ist. Ein Beispiel für den Übergangscharakter der chemischen Bindung ist das Chlorwasserstoffmolekül.

Im Chlorwasserstoffmolekül sind die beiden verschiedenartigen Atome gegenüber den bindenden Elektronen nicht gleich wirksam. Die gemeinsamen Elektronen sind mehr zum Chlor als zum Wasserstoff hingezogen (Abb. 28). Dadurch hat das Chlorwasserstoffmolekül bereits in geringem Maße Ionencharakter, denn das Wasserstoff- und Chloratom erhalten schwache, gegensätzliche elektrische Ladung. Man bezeichnet eine solche Bindung als **Atombindung mit partiellem Ionencharakter.** ③

Auch das Wassermolekül hat Atombindungen mit partiellem Ionencharakter. Die bindenden Elektronen sind im Wassermolekül stärker beim Sauerstoff als beim Wasserstoff lokalisiert. Sauerstoff hat dadurch schwach negativen, Wasserstoff schwach positiven Charakter.

Beide Wasserstoffatome und das Sauerstoffatom sind im Wassermolekül nicht in einer Reihe gestreckt angeordnet, sondern sie bilden auf Grund bestimmter

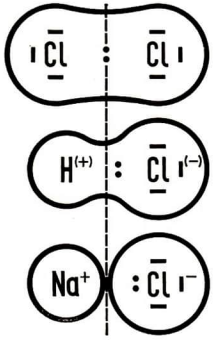


Abb. 28 Übergang von der reinen Atombindung zur Ionenbeziehung

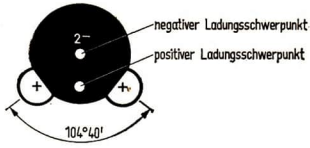


Abb. 29 Wassermolekül als Dipol

Gesetzmäßigkeiten im Aufbau der Elektronenhülle einen Winkel von **104° 40'** (Abb. 29). 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.** Während bei reinen Atombindungen die positiven und negativen Ladungsschwerpunkte im Molekül zusammenfallen, sind diese Ladungsschwerpunkte bei der Ionenbeziehung im Ionenkristall getrennt (Abb. 30). ①

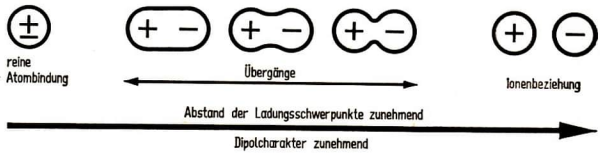


Abb. 30 Übergänge zwischen reiner Atombindung und Ionenbeziehung

▶ **In Atombindungen zwischen verschiedenartigen Atomen sind die bindenden Elektronen mehr oder weniger zu dem einen Atom hin verschoben. Die Atombindung mit partiellem Ionencharakter stellt einen Übergang zwischen der reinen Atombindung und der Ionenbeziehung dar. Moleküle, die Atombindungen mit partiellem Ionencharakter besitzen, zeigen Dipolcharakter.**

Struktur von Stoffen mit Atombindungen

Während die Bindungskräfte bei den Ionenbeziehungen nach allen Seiten wirken, sind sie bei den Atombindungen gerichtet. Dadurch ergeben sich entweder Moleküle von bestimmter Größe oder Atomgitter, deren Ausdehnung keine Grenze gesetzt ist.
Innerhalb der Moleküle sind die Bindungskräfte sehr groß, etwa von der gleichen Größenordnung wie bei den Ionenbeziehungen. Stoffe wie zum Beispiel Wasserstoff, Chlor, Schwefeldioxid oder Kohlendioxid existieren bei tiefen Temperaturen als Festkörper mit **Molekülgitter.** Hier wirken zwischen den Molekülen nur sehr schwache Anziehungskräfte. Infolgedessen haben die aus Molekülen bestehenden Stoffe in der Regel niedrige Schmelz- und Siedetemperaturen.
Atomkristalle mit **Atomgitter** bilden nur verhältnismäßig wenige Stoffe. Ein Beispiel dafür ist Diamant. Wegen der Festigkeit der Atombindung zeichnen sich diese Stoffe durch große Härte und sehr hohe Schmelz- und Siedetemperaturen aus.

① Geben Sie das Wassermolekül in Elektronenschreibweise an! Zeigen Sie, daß für das Sauerstoffatom die Oktettregel gilt!

② Wieviel Elektronen je Atom können bei folgenden Elementen sich an der metallischen Bindung beteiligen? a) Kalium, b) Kalzium, c) Aluminium

Metallische Bindung 21

Wesen der metallischen Bindung

Metallatome haben so wenig Valenzelektronen, daß durch Atombindungen zwischen zwei oder mehreren Atomen kein Elektronenoktett gebildet werden kann. In den Metallen wird die Oktettregel auf andere Weise erfüllt. Zum Beispiel ist im metallischen Natrium jedes Natriumatom von mehreren Natriumatomen umgeben. Das Metall enthält aber auch ionisierte Atome, also Atome, bei denen die Valenzelektronen abgespaltet sind. Dabei findet ein dauernder Austausch von Elektronen statt. Eine Anzahl Elektronen befindet sich ständig in freiem Zustand. Sie gehören in dem betreffenden Augenblick keinem bestimmten Atom an. Das Wesen der **metallischen Bindung** besteht in der elektrostatischen Anziehung zwischen positiven Metall-Ionen und freien Elektronen. Die freien Elektronen sind leicht beweglich. ②

▶ **Die metallische Bindung wird durch elektrostatische Anziehungskräfte zwischen positiven Metall-Ionen und freien Elektronen bewirkt.**

Struktur der Metalle

Beim Erstarren einer Metallschmelze entstehen gleichzeitig zahlreiche kleine Kristalle, sogenannte **Kristallite**, die sich gegenseitig in ihrem Wachstum behindern. Ein gewöhnliches Stück Kupfer zum Beispiel besteht nicht aus einem



Abb. 31 Metallschliff

einzigen Kupferkristall, sondern aus einem Aggregat von Kristalliten. Die Kristallite einer Metallprobe und die Grenzen zwischen ihnen werden sichtbar, wenn man die Metalloberfläche poliert und dann leicht mit einer Säure oder einem anderen Reagens ätzt (Abb. 31). Die Kristallite sind oft sehr klein und nur unter dem Mikroskop zu erkennen, manchmal aber sind sie recht groß und mit dem bloßen Auge sichtbar, wie zum Beispiel Zinkkristalle auf verzinktem Eisenblech.

Die Metalle kristallisieren in Form von **Gittern**, in denen sich jedes Atom beziehungsweise Ion mit so vielen anderen umgibt, wie der verfügbare Raum erlaubt. Jedes Atom hat acht oder zwölf unmittelbare Nachbaratome. Die Anzahl der Nachbaratome eines jeden Atoms ist für die Struktur des betreffenden Metalls bestimmend.

Eine häufige Struktur der Metalle ist das kubisch-flächenzentrierte Gitter (Abb. 32). ① ②

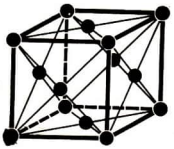


Abb. 32 Kubisch-flächenzentriertes Gitter

Auf den frei beweglichen Elektronen beruht die Mehrzahl der physikalischen Eigenschaften der Metalle, wie zum Beispiel die elektrische Leitfähigkeit.

Die Festigkeit der Metallbindung hängt hauptsächlich vom Atomradius und der Anzahl der beteiligten Valenzelektronen ab. Je größer der Atomradius und je kleiner die Anzahl der Valenzelektronen ist, desto schwächer ist die Bindung. ③

▶ **Die Metalle kristallisieren in Gittern. Die Bausteine des Metallgitters sind Metallatome und Metall-Ionen.**
Die elektrische Leitfähigkeit der Metalle beruht auf den frei beweglichen Elektronen.

Legierungen

Zwischen der metallischen Bindung und der Ionenbeziehung gibt es auch Übergänge.

Metallische Bindung	← Übergänge →			Ionenbeziehung
Na Na	Na_xMg Na_xAl	(Na_xSi)	Na_3P Na_2S	NaCl
Metall	Legierungen	(nicht bekannt)	chemische Verbindungen	

Ein wichtiges Glied beim Übergang von den reinen Metallen zu den chemischen Verbindungen sind die **Legierungen**.

Eine Legierung ist ein metallisches Material, das aus mindestens zwei Elementen besteht. In Legierungen können Mischkristalle und Kristallgemische, aber auch Verbindungen vorliegen.

① Wieviel Kugeln können Sie um eine Kugel so dicht wie möglich packen, wenn alle von gleicher Größe sind?

② Welche Unterschiede bestehen zwischen Ionengittern und Metallgittern?

③ Begründen Sie, warum die Metalle der I. Hauptgruppe verhältnismäßig niedrige Schmelz- und Siedetemperaturen haben!

Im **Mischkristall** zweier Metalle sind deren Atome beziehungsweise Ionen ziemlich regellos auf die Gitterplätze verteilt (Abb. 33). Beispiele sind die zur Herstellung von Schmuckgegenständen verwendeten Gold-Kupfer-Legierungen. Die Mischkristalle stellen **feste Lösungen** von Gold und Kupfer dar. **Kristallgemische** sind Gemenge aus den reinen Kristallen der Legierungsbestandteile (Abb. 34). Zum Beispiel scheidet sich aus einer Blei-Antimon-Schmelze beim Abkühlen ein Gemenge beider Kristallsorten in reiner Form aus. Blei und Antimon bilden keine Mischkristalle. Ein weiteres Beispiel ist Lötzinn, das aus 64% Zinn und 36% Blei besteht. Es ist ein Gemenge von Zinn- und Bleikristallen. Mischkristalle und Kristallgemische sind einfach gelagerte Grenzfälle des Legierungsaufbaus.

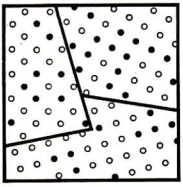


Abb. 33 Mischkristall

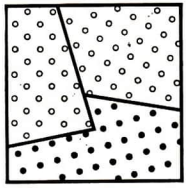


Abb. 34 Kristallgemisch

Legierungen unterscheiden sich von ihren Ausgangsstoffen dadurch, daß sie andere Eigenschaften besitzen (z. B. niedrigere Schmelztemperatur, größere mechanische Härte). Durch geeignete Wahl der Bestandteile werden Legierungen gewonnen, deren Eigenschaften von keinem reinen Metall erreicht werden. Erst als solche Legierungen entwickelt wurden, konnte manches technische Problem gelöst werden.
Die Übergänge bei den Metallen sind derart vielgestaltig, daß sich eine besondere Wissenschaft, die Metallographie, der Untersuchung dieser Stoffe widmet. Die metallurgische und metallverarbeitende Industrie, die Elektrotechnik und die Halbleitertechnik bauen auf dieser Wissenschaft auf.

▶ **Legierungen sind Schmelzen von mindestens zwei Metallen und deren Erstarrungsprodukte. In festen Legierungen können Mischkristalle und Kristallgemische vorliegen. Legierungen haben andere physikalische Eigenschaften als deren Bestandteile in reiner Form.**

Wiederholung 22

1. Beschreiben Sie den Bau des Natriumchloridkristalls unter Verwendung der in der Lehre vom Feinbau der Kristalle gebrauchten Begriffe!
2. Stellen Sie die Moleküle folgender Stoffe in Elektronenschreibweise dar! a) Fluor, b) Wasserstoff, c) Schwefelwasserstoff, d) Kohlendioxid
3. Welche chemische Bindung liegt in folgenden Stoffen vor: a) Natriumhydroxid, b) Jod, c) Kalium, d) Kalziumoxid, e) Bromwasserstoff, f) Aluminium, g) Magnesiumchlorid? Schreiben Sie, soweit möglich, die Elektronenformel auf!
4. Nennen Sie vier Salze der Alkalimetalle und geben Sie einige Eigenschaften und die Formeln an! Welche Bindungen liegen vor?
5. Erklären Sie mit Hilfe Ihrer Kenntnisse über Atombau und chemische Bindung folgende Eigenschaften:
   a) Natrium und Kalium lassen sich mit dem Messer schneiden,
   b) frische, blanke Schnittflächen von Natrium und Kalium werden sofort matt,
   c) Lithium, Natrium und Kalium schwimmen auf dem Wasser,
   d) Kalium ist reaktionsfähiger als Natrium!
6. Wir stellen uns vor, daß Kalium aus dicht zusammengepackten Atomkugeln besteht. Dabei beträgt der ausgefüllte Teil 74%, der nicht ausgefüllte 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 „Chemie in Übersichten", S. 38!
7. Erklären Sie, warum bei den Metallen der II. Hauptgruppe die metallische Bindung fester ist als bei den Metallen der I. Hauptgruppe!
8. Füllen Sie die folgende Tabelle aus, nachdem Sie sie in Ihr Heft übertragen haben!

Bindungsart	Ionenbeziehung	Atombindung	metallische Bindung
Gitteraufbau			
Bindungsursache			
Beispiele			

9. Geben Sie unter Annahme von Atombindungen die Elektronenstrukturen der Moleküle ClF, BrF_3, HCN, $SiCl_4$, BCl_3 an! Wo treten dabei Atome auf, die keine Edelgasstruktur annehmen?
10. Schreiben Sie die Elektronenformeln von SiH_4, PH_3, H_2S und HCl auf!
11. Beschreiben Sie die Änderungen in der Verteilung der Valenzelektronen und den Bindungsverhältnissen bei der Bildung von Natriumchlorid aus den Elementen nach folgender Tabelle:

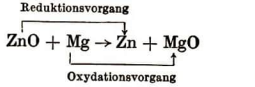
	Verteilung der Valenzelektronen	Bindung
Ausgangsstoffe: Na Cl_2 Reaktionsprodukt: NaCl		

Redoxreaktion

Redoxbegriff 23

Vereinfachter Redoxbegriff

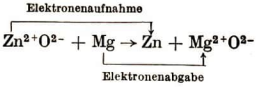
Eine vereinfachte Form des Redoxbegriffs bezieht sich auf Reaktionen, an denen chemisch gebundener Sauerstoff als Reaktionspartner teilnimmt. Ein Beispiel für eine solche Reaktion ist die Umsetzung von Zinkoxid mit Magnesium:



Diese Reaktion läßt sich wie folgt beschreiben: Der Sauerstoff aus dem Zinkoxid verbindet sich mit dem Magnesium zu Magnesiumoxid, wobei Zink frei wird. Diese Aussage lautet anders formuliert: Zinkoxid wird zu Zink reduziert, Magnesium wird zu Magnesiumoxid oxydiert.
Bei diesem Vorgang ist Magnesium das Reduktionsmittel und Zinkoxid das Oxydationsmittel.

Erweiterter Redoxbegriff

Mit dem **erweiterten Redoxbegriff** werden mehr Reaktionen erfaßt als mit dem vereinfachten Redoxbegriff. Er läßt sich zum Beispiel auf alle Reaktionen anwenden, an denen Sauerstoff teilnimmt, auf Reaktionen zwischen Metallen und Nichtmetallen, Metallen und Säuren sowie auf die Elektrolyse.
Alle Redoxreaktionen kann man sich als Reaktionen vorstellen, bei denen Elektronen von Atomen oder Ionen auf andere Atome oder Ionen übergehen, unabhängig davon, ob ein solcher Übergang tatsächlich stattfindet.
Die Umsetzung von Zinkoxid mit Magnesium ist eine Reaktion, bei der tatsächlich Elektronen übertragen werden, denn sowohl Zinkoxid als auch Magnesiumoxid sind Stoffe mit Ionenbeziehung. Bei diesem Vorgang handelt es sich um gegenseitige Umwandlungen von Atomen in Ionen und von Ionen in Atome:



Magnesium wird oxydiert. Das Magnesiumatom gibt zwei Elektronen ab und geht in das zweifach positiv geladene Magnesium-Ion über. Die zwei Elek-

tronen werden von dem zweifach positiv geladenen Zink-Ion aufgenommen, das dadurch zum Zinkatom wird. Das ist der Reduktionsvorgang.

Oxydation: $\cdot Mg \cdot \rightarrow [Mg]^{2+} + 2\,e^-$

Reduktion: $2\,e^- + [Zn]^{2+} \rightarrow \cdot Zn \cdot$

Die Umsetzung von Kupfer(II)-oxid mit Wasserstoff ist ein Beispiel für eine Reaktion, bei der keine Elektronen übertragen werden, denn im Kupfer(II)-oxid und im Wasser liegt keine Ionenbeziehung, sondern überwiegend Atombindung vor. ① ② ③

$$CuO + H_2 \rightarrow \cdot Cu \cdot + H\text{—}\overline{\underline{O}}\text{—}H$$

Man kann sich diese Reaktion jedoch als eine Reaktion mit Elektronenübertragung vorstellen und betrachtet dabei Kupfer(II)-oxid und Wasser als Stoffe, die aus Ionen aufgebaut sind:

$$\overset{\text{Elektronenaufnahme}}{\overbrace{\phantom{Cu^{2+}O^{2-}}}} \qquad \overset{\downarrow}{}$$

$$Cu^{2+}O^{2-} + H_2 \rightarrow Cu + 2\,H^+O^{2-}$$

$$\underbrace{}_{\uparrow} \qquad \underset{\text{Elektronenabgabe}}{}$$

Bei dieser Betrachtungsweise der Reduktion von Zinkoxid und Kupfer(II)-oxid wird der Sauerstoff überhaupt nicht berücksichtigt, denn er gibt in diesem Fall weder Elektronen ab noch nimmt er welche auf.
Oxydation und Reduktion sowie Oxydationsmittel und Reduktionsmittel haben beim erweiterten Redoxbegriff eine grundsätzlich andere Grundlage als beim vereinfachten Redoxbegriff (↗ Tab. 12, S. 57). In diesem Lehrbuch wird im Zusammenhang mit Redoxreaktionen stets der erweiterte Redoxbegriff angewendet. ④

▶ **Redoxreaktionen sind nach dem erweiterten Redoxbegriff Reaktionen, bei denen ein Elektronenübergang wirklich stattfindet oder vorgestellt werden kann.**

Oxydationsmittel + Elektronen $\underset{\text{Oxydation}}{\overset{\text{Reduktion}}{\rightleftharpoons}}$ **Reduktionsmittel**

Redoxreaktionen 24

1 ▼ Eine Natriumbromidlösung wird mit Tetrachlormethan geschüttelt. Dann leitet man in die Lösung kurze Zeit Chlor ein und schüttelt um. ⑤

2 ▼ Versuch 1 wird mit verdünnter Kaliumjodidlösung durchgeführt. ⑤

3 ▼ Zu Kaliumjodidlösung wird verdünntes Bromwasser gegeben. Das Gemisch versetzt man mit Tetrachlormethan und schüttelt. ⑥

Die Reaktionen zwischen Metallen und Säuren sind Beispiele für eine Gruppe von **Redoxreaktionen**.
Dazu gehört die Umsetzung von Zink mit verdünnter Salzsäure.

$$Zn + 2\,HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2\uparrow$$

① Informieren Sie sich im Buch „Chemie in Übersichten" über die vereinfachte Form des Redoxbegriffs!

② Lesen Sie in diesem Lehrbuch nochmals über die Ionenbildung, die Ionenbeziehung und die Atombindung nach!

③ Erläutern Sie die Unterschiede zwischen reiner Atombindung, Atombindung mit partiellem Ionencharakter und Ionenbeziehung an Beispielen!

④ Erklären Sie die Reaktion von Kupfer(II)-oxid und Wasserstoff mit Hilfe des erweiterten Redoxbegriffs!

⑤ Welche Farbänderungen beobachten Sie bei der Reaktion von Natriumbromidlösung beziehungsweise Kaliumjodidlösung mit Chlor?

⑥ Welche Farbänderung ist bei der Reaktion von Kaliumjodidlösung mit Bromwasser zu beobachten? Stellen Sie die Reaktionsgleichung auf!

⑦ Welcher Stoff ist bei der Umsetzung von Zink mit Salzsäure Oxydationsmittel, welcher Reduktionsmittel?

⑧ Beschreiben Sie die Reaktion von Zink mit verdünnter Schwefelsäure als Redoxreaktion!

⑨ Erklären Sie in der gleichen Weise wie auf S. 53 das Wesen der Oxydation und Reduktion bei den Versuchen 2 und 3, und erläutern Sie die Begriffe Reduktions- und Oxydationsmittel! Wieviel Elektronen werden übertragen?

Zur genaueren Beschreibung des Redoxvorganges werden Oxydation und Reduktion getrennt angegeben, obwohl sie bei der Reaktion gleichzeitig ablaufen:

Oxydationsvorgang: $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2\,e^-$

Reduktionsvorgang: $2\,e^- + 2\,H^+ \rightarrow H_2\uparrow$

Redoxvorgang: $Zn + 2\,H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2\uparrow$

Ein Zinkatom gibt 2 Elektronen ab; diese werden von 2 positiv geladenen Wasserstoff-Ionen aufgenommen. Die Anzahl der abgegebenen Elektronen ist also gleich der Anzahl der aufgenommenen Elektronen. ⑦ ⑧

Zu den Redoxreaktionen gehören auch Reaktionen zwischen Halogenen und Halogeniden (Versuche 1, 2 und 3).

Als Beispiel wird die Reaktion von Natriumbromid mit Chlor betrachtet:

$2\,NaBr + Cl_2 \rightarrow 2\,NaCl + Br_2$

Oxydationsvorgang: $2\,Br^- \rightarrow Br_2 + 2\,e^-$

Reduktionsvorgang: $2\,e^- + Cl_2 \rightarrow 2\,Cl^-$

Redoxvorgang: $2\,Br^- + Cl_2 \rightarrow Br_2 + 2\,Cl^-$

Bromid-Ionen gehen unter Elektronenabgabe in Bromatome über. Dabei werden 2 Elektronen abgegeben, von denen je ein Elektron auf je ein Chloratom übergeht, das dadurch zum Chlorid-Ion wird. ⑨

Die Vorgänge bei der Elektrolyse bilden eine weitere Gruppe von Redoxreaktionen. Bei allen elektrolytischen Reaktionen erfolgen an der Anode Oxy-

dationsvorgänge, an der Katode Reduktionsvorgänge. Als Beispiel dient die Elektrolyse von Kupfer(II)-chlorid:

Oxydationsvorgang: $2\,Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2\,e^-$
(Anode)

Reduktionsvorgang: $2\,e^- + Cu^{2+} \rightarrow Cu$
(Katode)

Oxydation und Reduktion sind dabei räumlich getrennt. ① ②
Die Beispiele zeigen, daß Redoxreaktionen nicht unbedingt Reaktionen mit Sauerstoff sind. Der vereinfachte Redoxbegriff muß also als Sonderfall des erweiterten Redoxbegriffes angesehen werden. ③

▶ **Zu den Redoxreaktionen gehören unter anderem: Reaktionen von Metall mit Säure, Reaktionen von Halogenen mit Halogeniden, elektrolytische Reaktionen und alle Reaktionen, auf die sich der vereinfachte Redoxbegriff anwenden läßt.**
Bei Redoxreaktionen ist die Anzahl der abgegebenen Elektronen gleich der Anzahl der aufgenommenen Elektronen.

Oxydationszahl 25

Bei Redoxreaktionen im Sinne des erweiterten Redoxbegriffes betrachtet man eine chemische Verbindung in jedem Fall als Verbindung mit Ionenbeziehung und schreibt den darin enthaltenen Elementen eine Ladung zu. Sie wird **Oxydationszahl** (Oxydationsstufe) genannt. Die Oxydationszahl wird

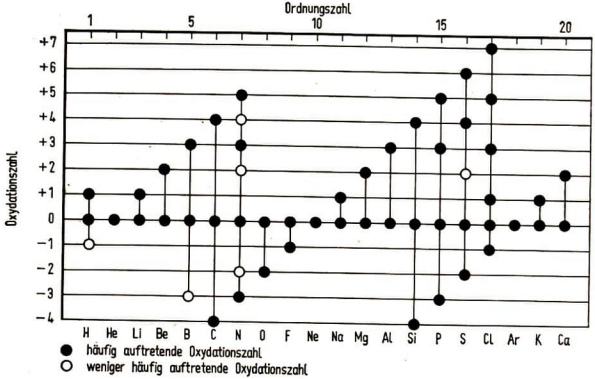


Abb. 35 Häufige Oxydationszahlen der ersten zwanzig Elemente

① Erklären Sie in der gleichen Weise wie auf S. 53 die Elektrolyse von verdünnter Salzsäure! Wieviel Elektronen werden aufgenommen, wieviel abgegeben?

② Informieren Sie sich über den Begriff „Elektrolyse"! (↗ Chemie in Übersichten)

③ Zeigen Sie, daß die Umsetzung von Kupfer(II)-oxid mit Aluminiumpulver ein Beispiel für den erweiterten Redoxbegriff ist! Wieviel Elektronen werden aufgenommen, wieviel abgegeben?

④ Geben Sie die Beziehungen zwischen der höchsten Oxydationszahl eines Hauptgruppenelementes und der Hauptgruppennummer im Periodensystem an!

als arabische Ziffer mit positivem oder negativem Vorzeichen über das Symbol geschrieben:

■ $\overset{+1}{K}\ \overset{-1}{Br}\quad \overset{+4}{S}\ \overset{2\cdot(-2)}{O_2}\quad \overset{0}{Fe}$

Ein und dasselbe Element kann verschiedene Oxydationszahlen haben (Abb. 35). Die Oxydationszahl, die dem Element zuzuschreiben ist, läßt sich an Hand von Festlegungen und Regeln bestimmen (Tab. 10). ④
Der metallische beziehungsweise nichtmetallische Charakter der Elemente gibt einen Anhaltspunkt für die Festlegung der Oxydationszahl. 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.

Tabelle 10 Festlegung der Oxydationszahl für Elemente

Stoff	Festlegung der Oxydationszahl	■
1. Ionen aus einem Element	Oxydationszahl ≙ elektrische Ladung	$\overset{+1}{H^+}$; $\overset{+2}{Ca^{2+}}$
2. Ionen aus mehreren Elementen	Summe aller Oxydationszahlen ≙ elektrische Ladung	$\overset{+6}{S}\ \overset{4\cdot(-2)}{O_4^{2-}}$ $+6 + 4\cdot(-2) = -2$
3. Elemente (ungebunden)	gemeinsame Elektronen werden auf alle Atome gleichermaßen verteilt. Oxydationszahl Null	$\overset{0}{Cl_2}$
4. Elemente in Verbindungen mit Atombindung	gemeinsame Elektronen werden vollständig dem nichtmetallischeren Atom zugeschrieben.	$\overset{2\cdot(+3)}{Fe_2}\ \overset{3\cdot(-2)}{O_3}$; $\overset{+4}{C}\ \overset{2\cdot(-2)}{O_2}$
5. Elemente in jeder Verbindung	Summe aller Oxydationszahlen ist gleich Null	$\overset{2\cdot(+3)}{Al_2}\ \overset{3\cdot(-2)}{O_3}$ $2\cdot(+3) + 3\cdot(-2) = 0$

Für die Ermittlung der Oxydationszahlen in chemischen Verbindungen sind die Regeln in Tabelle 11 nützlich. Sie gelten bis auf wenige Ausnahmen und müssen in der angegebenen Reihenfolge angewandt werden.

Tabelle 11 Ermittlung von Oxydationszahlen

Regel	1	2	3	4	5
Elemente in Verbindungen	Metalle	Bor, Silizium	Fluor	Wasserstoff	Sauerstoff
Oxydationszahl	$+X$	$+X$	-1	$+1$	-2

Zwei Beispiele sollen die Anwendung der Regeln (Tab. 11) und Festlegungen (Tab. 10) zeigen.

Im Phosphorwasserstoff PH_3 hat der Wasserstoff die Oxydationszahl $+1$ (Regel 4). Aus der Zusammensetzung des Phosphorwasserstoffs und aus der Oxydationszahl des Wasserstoffs ergibt sich die des Phosphors zu -3.

Ergebnis: $\overset{-3}{P}\overset{3(+1)}{H_3}$

Im Natriumhydrogenkarbonat $NaHCO_3$ muß das Natrium eine positive Oxydationszahl ($+X$) erhalten (Regel 1); da Natrium nur 1 Valenzelektron besitzt (I. Hauptgruppe!), beträgt sie $+1$. Der Wasserstoff hat die Oxydationszahl $+1$ (Regel 4), der Sauerstoff die Oxydationszahl -2 (Regel 5). Die Oxydationszahl des Kohlenstoffs schließlich wird berechnet, da die Summe der Oxydationszahlen gleich Null sein muß:

$$(+1) + (+1) + X + 3 \cdot (-2) = 0$$

$$X = +4$$

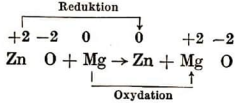
Ergebnis: $\overset{+1}{Na}\overset{+1}{H}\overset{+4}{C}\overset{3(-2)}{O_3}$

Das Arbeiten mit Oxydationszahlen ist eine Hilfe beim Aufstellen von Redoxgleichungen. ①

▶ **Die Oxydationszahl gibt an, welche Ladung ein Element in einer bestimmten Verbindung tragen würde, wenn alle am Aufbau dieser Verbindung beteiligten Elemente in Form von Ionen vorlägen.**

Anwendung der Oxydationszahl auf Redoxreaktionen 26

Die Redoxreaktionen werden nicht nur mit Hilfe des Elektronenübergangs, sondern auch durch die Oxydationszahl beschrieben. Als Beispiel dient die Umsetzung von Zinkoxid mit Magnesium:



① Ermitteln Sie die Oxydationszahlen der Elemente, die in den folgenden Stoffen enthalten sind: $MgCl_2$, O_2, CH_4, CO_2!

② Wenden Sie die Oxydationszahl auf folgende Redoxreaktionen an: Umsetzung von Zink mit verdünnter Schwefelsäure; Reaktionen bei den Versuchen 1 ··· 3; Umsetzung von Magnesium mit Wasserdampf.

③ Erläutern Sie den erweiterten Redoxbegriff unter Anwendung der Oxydationszahl entsprechend dem Schema von Tabelle 12 für die Reaktion von Zinkoxid mit Magnesium!

Durch Anwendung der Oxydationszahl kann der erweiterte Redoxbegriff jetzt anders gefaßt werden (↗ Tab. 12, Spalte 4). ② ③

Tabelle 12 Redoxbegriff

Redoxbegriff	vereinfachter Redoxbegriff	erweiterter Redoxbegriff als Elektronenübertragung	erweiterter Redoxbegriff unter Anwendung der Oxydationszahl
Oxydation	Sauerstoffaufnahme	Elektronenabgabe	Steigen der Oxydationszahl
Reduktion	Sauerstoffabgabe	Elektronenaufnahme	Fallen der Oxydationszahl
Oxydationsmittel	Stoffe, die Sauerstoff abgeben	Stoffe, die Elektronen aufnehmen	Stoff, dessen Oxydationszahl fällt
Reduktionsmittel	Stoffe, die Sauerstoff aufnehmen	Stoffe, die Elektronen abgeben	Stoff, dessen Oxydationszahl steigt
Redoxreaktion	Sauerstoffübertragung	Elektronenübertragung	Änderung der Oxydationszahl

Durch diese Fassung ändert sich der Anwendungsbereich des erweiterten Redoxbegriffs auf der Grundlage der Elektronenübertragung nicht, denn die Oxydationszahl kann mit Hilfe der Elektronenübertragung erklärt werden.

▶ **Bei Redoxreaktionen ändert sich die Oxydationszahl der Reduktionsmittel und der Oxydationsmittel.**

Wiederholung 27

1. Erklären Sie die folgenden Reaktionen als Redoxvorgänge! Welcher Stoff ist Oxydationsmittel, welcher Reduktionsmittel? Wie ändert sich die Oxydationszahl?
   a) $Zn + CuSO_4 \rightarrow ZnSO_4 + Cu$
   b) $2\,Mg + O_2 \rightarrow 2\,MgO$
   c) $Fe + S \rightarrow FeS$
   d) $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2\,HCl$

2. Welche von den nachstehenden Reaktionen sind Redoxvorgänge?
Schreiben Sie die Redoxreaktionen sowohl durch Angabe der Elektronen als auch mit der Oxydationszahl!
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) $Mg + H_2SO_4 \rightarrow MgSO_4 + H_2$
3. Erklären Sie am Beispiel der Elektrolyse von Salzsäure, daß die Anode oxydierend, die Katode reduzierend wirkt!
4. Stellen Sie die Redoxgleichung für die Reduktion von Eisen(III)-oxid durch Kohlenmonoxid auf! Beachten Sie, daß Eisen(III)-Ionen Elektronen aufnehmen!
5. Eisen(III)-chlorid setzt sich in wäßriger Lösung mit Zinn(II)-chlorid zu Eisen(II)-chlorid und Zinn(IV)-chlorid um. Stellen Sie die Reaktionsgleichung auf! Geben Sie die Oxydationszahlen an!
6. Stellen Sie die Redoxgleichung für folgende Vorgänge auf! a) Reduktion von Zinkoxid mit Magnesium, b) Umsetzung von Zink mit Salzsäure, c) Reaktion von Kaliumbromid mit Chlor, d) Verbrennung von Magnesium, e) Reduktion von Eisen(III)-oxid mit Kohlenstoff, f) Aluminothermische Erzeugung von Eisen, g) Verbrennen von Kohlenmonoxid an der Luft.
7. 3 g Zinkoxid sollen mit Magnesium reduziert werden. Wieviel Gramm Magnesium benötigt man und wieviel Gramm Zink entstehen?
8. Wieviel Milliliter Chlor (im Normzustand) werden benötigt, um 1 g Natriumbromid vollständig in Natriumchlorid zu verwandeln?
9. Welche Menge Kaliumjodid wird von 100 ml Chlor (im Normzustand) umgesetzt?
10. Wieviel Gramm Bromwasser werden gebraucht, um 0,5 g Kaliumjodid in das Bromid umzuwandeln? 100 g Bromwasser enthalten 3,5 g Brom.
11. In einer Klasse mit 30 Schülern werden Schülerexperimente in Gruppen zu 2 Schülern durchgeführt. Jede Gruppe reduziert 0,25 g Kupfer(II)-oxid mit Wasserstoff (im Normzustand).
a) Wieviel Liter Wasserstoff (im Normzustand) werden gebraucht, wenn mit einem Wasserstoffüberschuß von 100% gerechnet wird?
b) Wieviel Gramm Kupfer werden insgesamt hergestellt?
12. Wie groß ist der prozentuale Anteil an Metall in: a) Magnesiumoxid, b) Zinkoxid, c) Eisen(II)-oxid, d) Eisen(II, III)-oxid, e) Eisen(III)-oxid, f) Kaliumfluorid, g) Kaliumchlorid, h) Kaliumbromid, i) Kaliumjodid?
Stellen Sie das Ergebnis zu f) bis i) grafisch dar!
13. 5 g Eisen(III)-oxid werden mit Kohlepulver reduziert. a) Wieviel Gramm Kohlepulver benötigt man? b) Wieviel Gramm Eisen werden erhalten?
14. Wieviel Gramm Aluminium braucht man, um 5 g Eisen(III)-oxid zu reduzieren, und wieviel Gramm Eisen entstehen?
15. 100 ml Kohlenmonoxid werden an der Luft verbrannt. Welche Menge Kohlendioxid entsteht (im Normzustand)?
16. Wieviel Milliliter Wasserstoff (im Normzustand) entstehen, wenn Wasserdampf mit 0,7 g Magnesium reduziert wird?
18. Wieviel Gramm Eisen(III)-oxid werden von 150 ml Kohlenmonoxid (im Normzustand) reduziert, und wieviel Gramm Eisen entstehen?

Aluminium
als Element der III. Hauptgruppe

Elemente der III. Hauptgruppe 28

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

Alle Elemente der III. Hauptgruppe können die drei äußeren Elektronen unter Bildung dreifach positiv geladener Ionen abgeben. Außerdem treten bei diesen Elementen mit zunehmender Kernladung auch Verbindungen mit der Oxydationszahl +1 auf.

Während Bor in Verbindungen vorwiegend dreiwertig ist, liegt Thallium in Verbindungen häufiger einwertig vor. Auf der gemeinsamen Fähigkeit der Elemente, bis zu drei Elektronen abzugeben, die ihre Ursache im Atombau hat, beruhen ihre gemeinsamen Eigenschaften.

Die Elemente der III. Hauptgruppe unterscheiden sich aber auch in vielen Eigenschaften, da ihre Atomhüllen eine unterschiedliche Anzahl Elektronenschalen besitzen.

Tabelle 13 Eigenschaften der Elemente der III. Hauptgruppe

Element Symbol	Bor B	Aluminium Al	Gallium Ga	Indium In	Thallium Tl
relative Atommasse	10,81	26,98	69,72	114,82	204,37
Dichte in $\frac{g}{cm^3}$	2,34	2,70	5,91	7,31	11,83
Schmelztemperatur in °C	2400	660	29,8	156	303
Siedetemperatur in °C	2550	2500	2000	2300	1457
Beständigkeit der einwertigen Stufe	zunehmend →				
Beständigkeit der dreiwertigen Stufe	← zunehmend				
Oxid	B_2O_3	Al_2O_3	Ga_2O_3	In_2O_3	Tl_2O_3
Basencharakter der Oxide	zunehmend →				

So leitet zum Beispiel Bor den elektrischen Strom bei Raumtemperatur im Gegensatz zum Aluminium nur schlecht. In Tabelle 13 sind einige Eigenschaften der Elemente der III. Hauptgruppe des Periodensystems zusammengestellt. ① ② ③ ④

Aluminium 29

Struktur

Aluminium hat kristalline Struktur. Auf einer ebenen, geschliffenen, polierten und geätzten Schnittfläche sind die einzelnen Kristallite unter dem Mikroskop, unter Umständen schon mit dem bloßen Auge zu erkennen. Das Gitter des Aluminiums ist kubisch-flächenzentriert (Abb. 36). An den Gitterpunkten befinden sich Aluminiumatome beziehungsweise dreifach positiv geladene Aluminium-Ionen. Zwischen den Ionen sind die Valenzelektronen frei beweglich. Im Aluminium liegt Metallbindung vor.

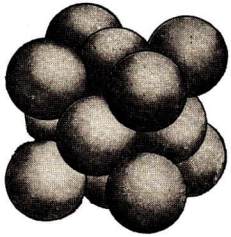


Abb. 36 Das Gitter des Aluminiums ist kubisch-flächenzentriert

Die Festigkeit der metallischen Bindung wächst in den Hauptgruppen I ... III mit abnehmendem Ionenradius und mit zunehmender Anzahl Valenzelektronen. Da in der 3. Periode mit steigender Ordnungszahl der Ionenradius abnimmt, die Anzahl der Valenzelektronen aber zunimmt, ist die metallische Bindung im Aluminium fester als im Natrium und Magnesium. ⑤ ⑥

▶ **Die Struktur des Aluminiums ist vor allem durch das kubisch-flächenzentrierte Gitter und die metallische Bindung gekennzeichnet.**

Eigenschaften

4 ▼ Aluminiumpulver wird in die nicht leuchtende Brennerflamme geblasen. ⑦

5 ▼ Ein etwa 1 cm breites Stück Aluminiumblech wird mit der Tiegelzange in die Brennerflamme gehalten und erhitzt. ⑦

6 ▼ Ein Gemisch von trockenem Eisen(III)-oxid und Aluminiumgrieß wird in einem Tiegel gezündet. Nach Beendigung der Reaktion wird der Inhalt des Tiegels zerschlagen und mit einem Magneten geprüft. ⑦

7 ▼ Aluminiumschnitzel werden a) in Natriumhydroxidlösung, b) in Salzsäure gegeben. ⑦

① Wieviel Außenelektronen und wieviel Elektronenschalen besitzen die einzelnen Elemente der III. Hauptgruppe?

② Welche stöchiometrische Wertigkeit und Oxydationszahl hat Aluminium als Element der III. Hauptgruppe in seinen Verbindungen?

③ Welche gemeinsamen Eigenschaften besitzen die Elemente der III. Hauptgruppe?

④ Wie ändern sich die Eigenschaften der Elemente innerhalb der III. Hauptgruppe mit steigender Ordnungszahl? a) Metall- und Nichtmetalleigenschaften b) basischer Charakter der Oxide c) Atomradien d) relative Atommasse und Dichte

⑤ Vergleichen Sie das Metallgitter des Aluminiums mit dem Ionengitter des Natriumchlorids! Welche Gemeinsamkeiten und welche Unterschiede stellen Sie fest?

⑥ Schließen Sie von der Festigkeit der chemischen Bindung auf Härte und Schmelztemperatur! Vergleichen Sie Aluminium mit Natrium und Magnesium!

⑦ Stellen Sie für die Reaktionen bei den Versuchen 4 ··· 7 die Reaktionsgleichungen auf! Schreiben Sie die Vorgänge a) in Elektronenschreibweise, b) als Redoxgleichung!

⑧ Welche Eigenschaften haben ihre Ursache in den drei Valenzelektronen?

⑨ Wie erklären Sie die hohe elektrische Leitfähigkeit des Aluminiums?

Beim Aluminium bestimmt wie bei anderen Elementen der Atombau die Eigenschaften, insbesondere sind viele Eigenschaften eine Folge der drei Valenzelektronen. ⑧

Aluminium ist ein silbergraues, ziemlich festes, zähes Metall; seine Härte liegt zwischen der des Zinns und Zinks. Von besonderem Vorteil für die Verwendung des Aluminiums ist neben der niedrigen Dichte die ausgezeichnete elektrische Leitfähigkeit, die etwa 60% der des Kupfers beträgt.

Aluminium ist unmagnetisch. Es ist dehnbar (Dehnung bei Aluminium, weich: 40 ··· 30%; bei Kohlenstoffstahl etwa 20%), gieß- und schmiedbar; es läßt sich durch spanlose und spanabhebende Formgebung leicht verarbeiten (z. B. Walzen, Strangpressen bzw. Fräsen, Hobeln und Bohren). Aluminium kann insbesondere zu dünnen Drähten gezogen und zu sehr dünnen Folien gewalzt werden. ⑨

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Aluminiums sind von seinem Reinheitsgrad abhängig. So erhöht sich die Leitfähigkeit und die chemische Beständigkeit mit der Reinheit des Metalls. Zum Beispiel ist ein 99,9%iges Aluminium gegen Säuren 350mal beständiger als ein 99,5%iges. Aluminium ist recht reaktionsfähig und verbrennt schnell bei starkem Erhitzen an der Luft (Versuch 4).

An der Luft bedeckt sich Aluminium mit einer dünnen Oxidschicht, die das Metall vor weiterer Oxydation schützt. Daher hat seine Oberfläche kein glänzendes, sondern ein leicht mattes Aussehen.

Beim Erhitzen überzieht sich Aluminiumblech mit einer Oxidhaut, die selbst beim Erreichen der Schmelztemperatur des Aluminiums nicht durchbrochen wird (Versuch 5). Aluminium ist ein starkes Reduktionsmittel. Es reduziert Schwermetalloxide unter hoher Wärmeabgabe (Versuch 6).

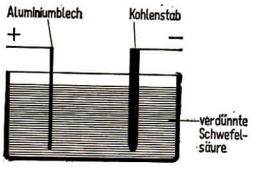
Aluminium ist in nicht oxydierenden Säuren und starken Basen leichtlöslich. Es reagiert zum Beispiel mit Natriumhydroxidlösung und mit Salzsäure

(Versuch 7). Neben Natriumaluminat (↗ S. 64) beziehungsweise Aluminiumchlorid entsteht Wasserstoff. Versuch 7 beweist, daß Aluminium ein amphoteres Element ist. ① ② ③

▶ **Wichtige Eigenschaften für die technische Anwendung des Aluminiums sind die niedrige Dichte, die hohe elektrische und Wärmeleitfähigkeit, die Korrosionsbeständigkeit und das Reduktionsvermögen.**

Technische Anwendung

8 ▼



Ein entfettetes Reinaluminiumblech wird elektrolytisch oxydiert (Abb. 37). Nach etwa 30 Minuten wird das Aluminiumblech, ohne den Strom zu unterbrechen, aus dem Bad herausgezogen und gründlich mit destilliertem Wasser abgespült.

Abb. 37 Elektrolytische Oxydation von Aluminium

9 ▼ Das Aluminiumblech von Versuch 8 wird in eine 2%ige Eisen(III)-ammoniumäthandiatlösung (Elangold) gegeben.

Zum Schutz gegen Zerstörung wird die natürliche Oxidschicht auf der Oberfläche durch elektrolytische Oxydation des Aluminiums verstärkt (Versuch 8). Dieses Verfahren heißt **Aloxydierung**. Die erzeugte Oxidschicht kann durch Färben sichtbar gemacht werden (Versuch 9). Davon wird in der Industrie häufig Gebrauch gemacht.

Aluminium und Aluminiumlegierungen (↗ S. 63) werden in vielen Zweigen der Volkswirtschaft benötigt. Sie werden meist als Formguß oder als Halbfabrikat (Bleche, Bänder, Rohre, Draht, Profile) verwendet.

Besondere Bedeutung besitzen Aluminium und Aluminiumlegierungen für das Transportwesen, da hier durch leichtere Konstruktionen erhebliche Mengen an Energie eingespart werden können (Flugzeuge, Straßen- und Schienenfahrzeuge, Schiffsaufbauten und -ausrüstungen, Transportbehälter aller Art).

Im Maschinen- und Gerätebau werden Aluminium und Aluminiumlegierungen vielseitig verwendet (Motorblöcke, Kolben, optische und Fotogeräte o. dgl.).

Aluminium dient auch zum Überziehen anderer Metalle, um sie vor Oxydation zu schützen.

Die Bauindustrie benutzt Aluminium und Aluminiumlegierungen als Werkstoff für Gerüste, Fenster, Türen, Geländer, Gebäudeverkleidungen, Hallenkonstruktionen, Brücken, zum Teil an Stelle von Holz, zum Teil an Stelle von Stahl.

In der Elektrotechnik wird Aluminium für Stromschienen und Freileitungen, aber auch für Antennen und Reflektoren verwendet. Folien aus Aluminium werden für elektrische Kondensatoren benutzt. Ferner dient Aluminium zur Ausrüstung von Wärmeaustauschanlagen sowie zur Herstellung von Haushaltgeschirr und Küchengeräten. Aluminium ist ein wichtiges Verpackungsmaterial, insbesondere für Lebensmittel, Arzneimittel und Kosmetika (Folien, Tuben, Dosen). ④ ⑤

① Warum werden Apparate und Geräte für die chemische Industrie und die Nahrungsmittelindustrie aus Aluminium mit einem Mindestreinheitsgrad von 99,6 ··· 99,9% hergestellt?

② Erklären Sie, warum Aluminium gegen Wasser praktisch beständig ist!

③ Warum ist Aluminium ein starkes Reduktionsmittel? Bei welchem Verfahren nutzt man diese Tatsache in der Technik aus?

④ Stellen Sie im Betrieb und in ihrer Wohnung fest, welche Gegenstände aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen hergestellt sind!

⑤ Führen Sie die Verwendungszwecke auf Eigenschaften des Aluminiums zurück!

Aluminiumlegierungen 30

Durch bestimmte Zusätze anderer Elemente gelingt es, spezielle Eigenschaften des Aluminiums wesentlich zu verbessern. So ist Reinaluminium für viele technische Zwecke zu weich. Die Legierungszusätze erhöhen seine Festigkeit bis zu der des Stahls, ohne jedoch die Dichte zu vergrößern. Dem Techniker steht heute eine große Anzahl von Aluminiumlegierungen zur Verfügung, aus der er den für die Lösung einer bestimmten Konstruktionsaufgabe geeignetsten Werkstoff auswählen kann.

Die Wirkung fast aller Zusätze zum Aluminium beruht entweder auf einer Mischkristallbildung oder auf einem Ausscheidungsvorgang, der durch Abschrecken von hohen Temperaturen und anschließendes Lagern bei Raumtemperatur (Selbstaushärtung) oder erhöhten Temperaturen (Wärmeaushärtung) hervorgerufen wird.

Als Legierungszusätze kommen hauptsächlich Magnesium, Kupfer, Silizium und Mangan in Frage. Magnesium bewirkt hohe Festigkeit und vor allem gute chemische Beständigkeit gegen Seewasser. Durch Zusatz von Kupfer werden große Festigkeit und Aushärtbarkeit erzielt. Silizium erhöht die Festigkeit des Reinaluminiums, verbessert die chemische Beständigkeit und verleiht dem Werkstoff ausgezeichnete Gießeigenschaften.

Man unterscheidet nach der Verarbeitung Aluminium-Knetlegierungen und Aluminium-Gußlegierungen.

Aluminium-Knetlegierungen können vor allem durch Walzen, Ziehen, Pressen, Schmieden und Hämmern verformt werden. Für **Hydronalium** (Legierungszusätze: 0,6 ··· 7% Magnesium; 0 ··· 0,6% Mangan) ist außer der erhöhten Festigkeit die Korrosionsbeständigkeit gegen Seewasser kennzeichnend. **Duralumin** (Legierungszusätze: 0,2 ··· 2% Magnesium; 4 ··· 5% Kupfer; 0,3 ··· 1% Mangan) hat die Eigenschaft, daß es nach Wärmebehandlung kurzzeitig knetbar ist und sich dann wieder verfestigt. Es ist als Werkstoff besonders wertvoll, weil die aus ihm gefertigten Gegenstände bei ungefähr gleicher Festigkeit nur rund ein Drittel so schwer sind wie Stahlerzeugnisse. Aus Aluminium-Knetlegierungen werden Werkstücke, Gegenstände und Geräte hergestellt, deren Formgebung durch mechanische Bearbeitung erfolgen muß. **Aluminium-Gußlegierungen**, zum Beispiel **Silumin** (Legierungszusätze: 0,3 ··· 2,5% Ma-

gnesium; 1 · · · 4% Kupfer; 0 · · · 0,6% Mangan; 11 · · · 14% Silizium), lassen sich durch Sand-, Kokillen- und Druckguß verformen.

Aluminium wird hauptsächlich mit Magnesium, Kupfer, Silizium und Mangan legiert. Man unterscheidet Aluminium-Knetlegierungen und Aluminium-Gußlegierungen.

Aluminiumhydroxid 31

10 Zu einer Aluminiumchloridlösung wird verdünnte Natriumhydroxidlösung gegeben, bis sich ein Niederschlag bildet. ①

11 Man versetzt frisch gefälltes Aluminiumhydroxid a) mit verdünnter Salzsäure, b) mit konzentrierter Natriumhydroxidlösung. ①

Aluminiumhydroxid $Al(OH)_3$ kann nicht durch Reaktion des Aluminiumoxids mit Wasser dargestellt werden. Es fällt aus Aluminiumchloridlösung bei Zugabe von Natriumhydroxidlösung als flockiger, weißer Stoff aus (Versuch 10). Aluminiumhydroxid hat amphoteren Charakter. Er äußert sich in Abhängigkeit von den Reaktionspartnern und Reaktionsbedingungen. In Salzsäure löst sich Aluminiumhydroxid unter Bildung von Aluminiumchlorid (Versuch 11): ② ③ ④

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

Aluminiumhydroxid reagiert auch mit Natriumhydroxidlösung und anderen starken Hydroxidlösungen. Beim Auflösen in Natriumhydroxidlösung entsteht Natriumaluminat $Na[Al(OH)_4]$ (Versuch 8b):

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

Aluminiumhydroxid reagiert sowohl mit Säuren als auch mit Basen. Im ersten Fall entsteht das dreifach positiv geladene **Aluminium-Ion Al^{3+}**, ein Kation, im zweiten Fall ein Anion, das **Aluminat-Ion $[Al(OH)_4]^-$**. Die Salzbildung mit Basen beruht also darauf, daß Aluminiumhydroxid noch weitere Hydroxid-Ionen anzulagern vermag. ⑤ ⑥

Aluminiumhydroxid hat amphoteren Charakter. Es bildet mit Säuren und Basen Salze.

Aluminiumherstellung 32

Die Erzeugung von Aluminium gliedert sich in zwei Hauptstufen: die Erzeugung einer möglichst reinen Tonerde durch Aufschluß des Rohstoffs Bauxit und die Herstellung von metallischem Aluminium aus der Tonerde.

Aufschluß des Rohstoffs Bauxit

Aluminiumoxid Al_2O_3 ist ein weißes, schwerschmelzbares und in Wasser nicht lösliches Pulver. Als Korund kann es in gutausgebildeten Kristallen vorkommen. Aluminiumoxid hat wie Aluminiumhydroxid amphoteren Charakter.

① Stellen Sie für die Versuche 10 und 11 die Reaktionsgleichungen auf!

② Was verstehen Sie unter Amphoterie?

③ Wie ändern sich Azidität und Basizität in der 3. Periode mit steigender Ordnungszahl?

④ Begründen Sie das amphotere Verhalten des Aluminiumhydroxids aus der Theorie des Atombaus und der chemischen Bindung (Änderung der Kernladung und des Atomradius in der 3. Periode)!

⑤ Welche stöchiometrische Wertigkeit hat Aluminium im Aluminat, im Aluminiumchlorid und im Aluminiumhydroxid?

⑥ Stellen Sie die Reaktionsgleichungen für die Umsetzung von Aluminiumoxid mit Salzsäure und mit Natriumhydroxidlösung auf!

⑦ Wodurch entstehen beim Bauxitaufschluß Verluste an Natriumhydroxidlösung und Tonerde? Wie könnte man diese schon bei der Wahl der Rohstoffe verringern?

Diese Eigenschaft wird bei der Aufbereitung des Rohstoffs zur Aluminiumerzeugung ausgenutzt. Aluminium wird aus reiner Tonerde Al_2O_3 hergestellt. Reine Tonerde wird aber nicht in der Natur gefunden. Der Rohstoff zur Aluminiumerzeugung ist vielmehr **Bauxit**, ein Mineral, das Aluminiumoxid enthält. Ungarischer Bauxit zum Beispiel hat etwa folgende Zusammensetzung: 54% Aluminiumoxid, 20% Eisen(III)-oxid und 11% Siliziumdioxid. Der Rest besteht hauptsächlich aus Wasser und Titan(IV)-oxid TiO_2.
Um aus Bauxit reine Tonerde herzustellen, muß das Aluminiumoxid vom Eisen(III)-oxid und Siliziumdioxid getrennt werden. Zu diesem Zweck wird Bauxit getrocknet, gemahlen und in Druckbehältern mit 40%iger Natriumhydroxidlösung bei 7 at auf 170 °C erhitzt. Dabei entsteht aus dem Aluminiumoxid im Bauxit lösliches Natriumaluminat:

$$Al_2O_3 + 2\,NaOH + 3\,H_2O \rightarrow 2\,Na[Al(OH)_4]$$

Außerdem bilden sich aus Eisen(III)-oxid und Siliziumdioxid Natriumferrit $NaFeO_2$ beziehungsweise Natrium-Aluminium-Silikat $Na_2[Al_2SiO_6]$, die mit Wasser verdünnt und deren Rückstände durch Filterpressen abgetrennt werden:

$$Fe_2O_3 + 2\,NaOH \rightarrow 2\,NaFeO_2 + H_2O$$

$$SiO_2 + 2\,NaOH + Al_2O_3 \rightarrow Na_2[Al_2SiO_6]\downarrow + H_2O$$

$$NaFeO_2 + 2\,H_2O \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow + NaOH$$

Die verbleibende Natriumaluminatlösung wird in Rührwerksbottichen mit Kristallen von Aluminiumhydroxid „geimpft". Aus der Lösung scheidet sich dann bei starkem Rühren feinkristallines Aluminiumhydroxid ab:

$$Na[Al(OH)_4] \rightleftarrows Al(OH)_3 + NaOH$$

Durch Glühen wird das Aluminiumhydroxid in Aluminiumoxid übergeführt:

$$2\,Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3 + 3\,H_2O$$

Die Natriumhydroxidlösung wird durch Eindampfen auf ihre Ausgangskonzentration gebracht und wieder zum Aufschluß des Bauxits verwendet. ⑦

Das beschriebene Verfahren des Bauxitaufschlusses ist das **Bayer-Verfahren**. Auf diesem Wege wird der größte Teil der Tonerde in der Welt erzeugt.

Aus Bauxit wird nach dem Bayer-Verfahren Tonerde hergestellt. Das Verfahren beruht auf der Eigenschaft des Aluminiumoxids, mit Natriumhydroxidlösung lösliches Natriumaluminat zu bilden. Dadurch können die unlöslichen Beimengungen durch Filtrieren abgetrennt werden.

Herstellung von Aluminium aus Tonerde

Die Herstellung von Aluminium aus Tonerde kann auf die Aufgabe zurückgeführt werden, das Aluminium vom Sauerstoff zu trennen. Das kann jedoch nicht durch Reduktion von Aluminiumoxid mit Kohlenstoff erfolgen, da man hierbei nur Aluminiumkarbid oder durch Aluminiumkarbid sehr stark verunreinigtes Aluminium erhält. Auch der Versuch, Aluminium durch Elektrolyse in wäßriger Lösung herzustellen, gelingt nicht, weil es nur zu einer katodischen Wasserstoffabscheidung kommt. Deshalb wird Aluminium durch Elektrolyse des reinen wasserfreien Aluminiumoxids, das in einem geschmolzenen Elektrolyt gelöst wurde, hergestellt. Diese Art der Elektrolyse bezeichnet man als **Schmelzflußelektrolyse**, da hier das Aluminiumoxid im geschmolzenen Zustand vorliegt.

Der Elektrolyt für die Aluminiumschmelzflußelektrolyse muß unter anderem eine gute Löslichkeit für die zu zersetzende Tonerde haben, eine möglichst niedrige Schmelztemperatur und gute elektrische Leitfähigkeit besitzen sowie geringere Dichte als das flüssige Aluminium zeigen. Diese Bedingungen erfüllt am besten das Mineral Kryolith Na_3AlF_6. Es schmilzt bei 990 ··· 1000 °C, reines Aluminiumoxid bei 2045 °C. Durch Zusatz von 2 ··· 8% Tonerde sinkt die Schmelztemperatur des Kryoliths auf etwa 950 ··· 960 °C. ① ② ③

Als Gefäß für die Schmelzflußelektrolyse dient eine eiserne Wanne, die mit Kohle ausgefüttert ist (Abb. 38). Dieses Material wird durch den Elektrolyten nicht angegriffen und hält auch der Arbeitstemperatur stand. Auf dem Boden

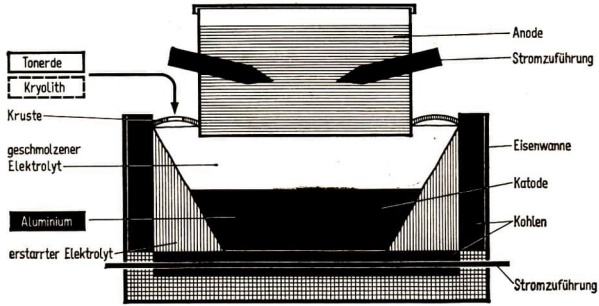


Abb. 38 Reduktionszelle mit kontinuierlicher Söderberg-Anode

① Um was für einen Vorgang handelt es sich bei der Herstellung von Aluminium aus Aluminiumoxid?

② Warum muß der Elektrolyt eine geringere Dichte als flüssiges Aluminium besitzen?

③ Warum muß der Elektrolyt bei der Schmelzflußelektrolyse eine niedrige Schmelztemperatur und eine gute elektrische Leitfähigkeit aufweisen?

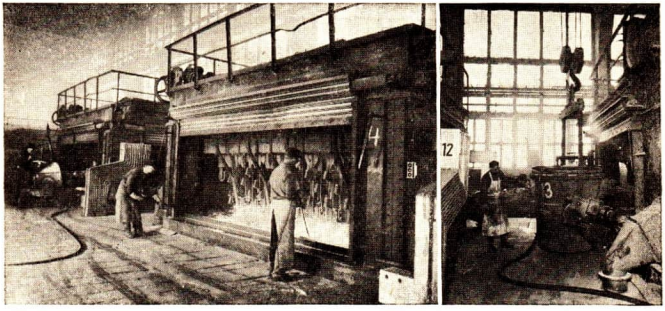
der Wanne sammelt sich das katodisch abgeschiedene flüssige Aluminium, da es eine größere Dichte als die Schmelze besitzt. Es wirkt als Katode, die Kohlenstoffwanne als Stromleiter. Die Anode besteht ebenfalls aus Kohlenstoff. Da sich die Anode durch den Abbrand verbraucht, muß sie erneuert werden. Das geschieht bei dem beschriebenen Ofentyp kontinuierlich. Tonerde wird periodisch nachgefüllt (Abb. 39).
An die Elektroden werden Spannungen von 4 ··· 6 V gelegt, und es fließen Ströme bis zu 100000 A. Die Stromwärme reicht aus, damit die eingesetzten Stoffe in der Zelle schmelzen und flüssig bleiben. Das Aluminium wird periodisch abgesaugt (Abb. 40) und zu Barren vergossen. Die Ofengase werden ständig abgesaugt.
Die elektrochemische Wirkung des Stromes zersetzt die Tonerde. Diese Zersetzung wird durch die folgenden Summengleichungen gekennzeichnet:

$$Al_2O_3 \rightarrow 2\,Al + 3\,O \qquad 3\,O + 2\,C \rightarrow CO + CO_2$$

Die Gleichungen lassen erkennen, daß der anodisch primär abgeschiedene Sauerstoff sekundär mit dem Kohlenstoff der Anode unter Bildung eines Gemisches aus Kohlenmonoxid und Kohlendioxid reagiert.

▶ **Aluminium wird durch Schmelzflußelektrolyse von Tonerde, gelöst in Kryolith, hergestellt.**

Abb. 39 Nachfüllen von Tonerde an zwei Öfen
Abb. 40 Absaugen von flüssigem Aluminium aus einem Ofen



Aluminiumerzeugung in der Deutschen Demokratischen Republik 33

Der Rohstoff Bauxit kommt in der Deutschen Demokratischen Republik nicht vor. Er wird im Rahmen der Zusammenarbeit der sozialistischen Länder vor allem von der Ungarischen Volksrepublik und der Sozialistischen Föderativen Republik Jugoslawien geliefert. Außerdem wird kalzinierte (wasserfreie) Tonerde eingeführt.

Bauxit wird in der Deutschen Demokratischen Republik im VEB Chemiewerk „Albert Zimmermann" Lauta nach dem Bayer-Verfahren zu Tonerde verarbeitet. Aluminium wird im VEB Elektrochemisches Kombinat Bitterfeld und im VEB Chemiewerk „Albert Zimmermann" Lauta durch Schmelzflußelektrolyse aus Tonerde erzeugt. Der überwiegende Teil des im Chemiewerk Lauta erzeugten Aluminiums besitzt „Leitqualität", das heißt Aluminium für die Elektroindustrie mit sehr niedrigem Siliziumgehalt. Die in Lauta hergestellten Aluminiumbarren werden zu Halbzeugen für den Fahrzeugbau, zu Blechen und zu Drähten verarbeitet. Ferner werden aus Aluminium sowohl Kondensatorfolien für die Elektrotechnik als auch Verpackungsfolien für die Nahrungsmittelindustrie gewalzt.

Aluminium und Aluminiumlegierungen haben große volkswirtschaftliche Bedeutung. Entsprechend dem wachsenden Bedarf wird die Produktion von Aluminium und seinen Legierungen in der Deutschen Demokratischen Republik planmäßig gesteigert. Der VEB Chemiewerk „Albert Zimmermann" Lauta entwickelt sich dabei zum Zentrum der Aluminium- und Tonerdeproduktion in unserer Republik.

Die weitere Steigerung der Aluminiumproduktion nach den bisherigen Verfahren hat eine Zunahme der Bauxit- beziehungsweise Tonerde-Einfuhr sowie einen erhöhten Verbrauch an Elektroenergie zur Folge. Deshalb gehen die Entwicklungstendenzen in der Aluminiumerzeugung dahin, die überkommenen Produktionsmethoden durch neue wirtschaftliche Verfahren abzulösen.

Wiederholung 34

1. Erklären Sie, warum Haushaltgeschirr aus Aluminium nicht mit Sodalösung gereinigt werden darf!
2. Erläutern Sie den Übergang vom basischen zum sauren Charakter bei den Hydroxiden der 2. und 3. Periode auf der Grundlage des Atombaus!
3. Wie groß ist der theoretische Kohleverbrauch (Anodenverbrauch) zur Herstellung von 1000 kg Aluminium?
4. Eine Amperestunde scheidet theoretisch 0,335 g Aluminium ab. a) Wieviel Tonnen Aluminium erzeugt eine Aluminiumreduktionszelle bei einer Stromstärke von 75000 A in 24 h? b) Wie groß ist die Stromausbeute in Prozent, wenn die tatsächlich erzeugte Metallmenge je Tag und Ofen 520 kg beträgt?
5. Wieviel Prozent Aluminium enthält a) reine Tonerde, b) ungarischer Bauxit?
6. Wieviel Kilogramm Tonerde und wieviel Kilogramm Aluminium können theoretisch aus 1 t ungarischem Bauxit erzeugt werden? Berücksichtigen Sie den Verlust an Tonerde durch die Bildung von Natrium-Aluminium-Silikat $Na_2[Al_2SiO_6]$ und nehmen Sie dabei den Höchstgehalt von Siliziumdioxid an!

Stickstoff als Element der V. Hauptgruppe

Elemente der V. Hauptgruppe 35

Die Elemente Stickstoff N, Phosphor P, Arsen As, Antimon Sb und Wismut Bi bilden die V. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente, die **Stickstoffgruppe**.
Die Atome aller Elemente der V. Hauptgruppe haben auf der äußeren Elektronenschale 5 Valenzelektronen. Zur Bildung einer stabilen Anordnung der

Tabelle 14 Eigenschaften der Elemente der V. Hauptgruppe

Element Symbol	Stickstoff N	Phosphor P	Arsen As	Antimon Sb	Wismut Bi
relative Atommasse	14,007	30,97	74,92	121,75	208,98
Dichte in $\frac{g}{cm^3}$	0,96 (fest)	weiß 1,82	grau 5,72	grau 6,69	9,80
Metallcharakter	Nichtmetall	zunehmend →			Metall
Schmelztemperatur in °C	−210	weiß 44,1	grau 817 bei 36 at	grau 630	271
Siedetemperatur in °C	−195,8	weiß 280	grau sublimiert bei 633	grau 1635	1560
Trioxid (+3)	N_2O_3 stark sauer	P_2O_3 sauer	As_2O_3 schwach sauer oder basisch	Sb_2O_3 sauer oder basisch	Bi_2O_3 basisch
Pentoxid (+5)	N_2O_5 stark sauer	P_2O_5 sauer	As_2O_5 sauer	Sb_2O_5 schwach sauer	Bi_2O_5 basisch
Säurecharakter der Oxide	zunehmend ←				

Außenelektronen in Verbindungen sind entweder drei Elektronen zu- oder fünf Elektronen wegzuführen.
Bei den Verbindungen dieser Elemente mit Wasserstoff werden die drei bis zum Elektronenoktett benötigten Elektronen von drei Wasserstoffatomen geliefert. Die Elemente der V. Hauptgruppe haben in diesen Verbindungen die Oxydationszahl —3. Die Beständigkeit der Wasserstoffverbindungen nimmt innerhalb der Hauptgruppe mit steigender Ordnungszahl ab. In den Verbindungen mit Sauerstoff können die Elemente der Stickstoffgruppe höchstens fünf Valenzelektronen aus der Elektronenhülle zur Bildung des Elektronenoktetts beim Sauerstoff beitragen. Die Elemente haben in diesen Verbindungen die Oxydationszahl +5. Es gibt aber auch Sauerstoffverbindungen mit der Oxydationszahl +3. Während die Beständigkeit der Oxide mit der Oxydationszahl +5 mit steigender Ordnungszahl abnimmt, nimmt die Beständigkeit der Oxide mit der Oxydationszahl +3 zu.
Die Oxide mit der Oxydationszahl +5 bilden Säuren, deren Stärke mit steigender Ordnungszahl abnimmt. Dagegen steigt der basische Charakter der Oxide an.
Besonders die Elemente Stickstoff und Phosphor können in Verbindungen noch in weiteren Oxydationszahlen auftreten (z. B. +4, +1, —2).
Die Elemente der V. Hauptgruppe treten in mehreren Modifikationen auf. Mit steigender Kernladungszahl nimmt der Metallcharakter der Elemente zu. Während Stickstoff und Phosphor Nichtmetalle sind, zeigt Wismut typische Metalleigenschaften. Die gewöhnliche Modifikation von Arsen, Antimon und Wismut ist die metallische.
Die Elemente der V. Hauptgruppe des Periodensystems haben auf Grund ihres Atombaus unterschiedliche Eigenschaften (Tab. 14). ① ② ③ ④

Stickstoff und Phosphor 36

Stickstoff

Das Element Stickstoff ist ein Nichtmetall, das bei Temperaturen oberhalb —195,8 °C gasförmig ist. Im gasförmigen Aggregatzustand besteht Stickstoff aus Molekülen, die sich aus 2 Stickstoffatomen zusammensetzen. Beide Atome sind durch 3 gemeinsame Elektronenpaare gebunden:

$\cdot\underline{\dot{N}}\cdot \qquad |N \equiv N|$

Diese Ausführung der Atombindung wird **Dreifachbindung** genannt. Im Unterschied zu anderen Stoffen ist diese Bindung beim Stickstoff ganz besonders fest. Man muß verhältnismäßig viel Energie aufwenden (225,2 kcal je Mol), um das Stickstoffmolekül in die Atome zu zerlegen. Deshalb verhält sich Stickstoff bei Raumtemperatur sehr reaktionsträge. Mit steigender Temperatur nimmt seine Reaktionsfähigkeit zu. Erst bei sehr großer Energiezufuhr, zum Beispiel bei Temperaturen oberhalb 3000 °C, zerfällt das Stickstoffmolekül in Atome. Atomarer Stickstoff ist sehr reaktionsfähig. Elementarer Stickstoff ist der Hauptbestandteil der Luft (↗ Tab. 16, S. 79). Er wird aus der Luft gewonnen, indem man ihn auf physikalischem oder chemischem Wege abtrennt. Beide Verfahren haben großtechnische Bedeutung. ⑤ ⑥ ⑦

① Stellen Sie die Besetzung der Elektronenschalen bei den Elementen der V. Hauptgruppe in einer Tabelle zusammen!

② Welche Ähnlichkeit weisen die Elemente der V. Hauptgruppe in ihrem Atombau auf?

③ Geben Sie die höchste stöchiometrische Wertigkeit gegenüber Sauerstoff und Wasserstoff für die entsprechenden Verbindungen an!

④ Worin bestehen die Ursachen für gleichartige beziehungsweise unterschiedliche Eigenschaften der Elemente der V. Hauptgruppe?

⑤ Berechnen Sie aus der Dichte des Stickstoffs und des Molvolumens der Gase (↗ Chemie in Übersichten!) die Molekülmasse des Stickstoffs! Bestätigen Sie mit dem Ergebnis das Symbol des Stickstoffs N_2!

⑥ Die physikalische Trennung des Stickstoffs vom Sauerstoff beruht auf den Siedetemperaturen (Sauerstoff: −182,97 °C). Erklären Sie dieses Verfahren in seinen Grundlagen!

⑦ Der Sauerstoff der Luft kann durch Kohlenstoff gebunden werden (Vergasung der Kohle). Geben Sie die Reaktionsgleichungen (Redoxreaktionen!) an! Wie könnte das im Gasgemisch enthaltene Kohlendioxid abgetrennt werden?

⑧ Geben Sie für die Umsetzung von weißem und rotem Phosphor mit Sauerstoff zu Phosphorpentoxid die Reaktionsgleichung an!

⑨ Vergleichen Sie das Verhalten des weißen Phosphors gegenüber Sauerstoff bei den Versuchen 12 und 13 hinsichtlich der Heftigkeit, mit der die Reaktion abläuft! Worauf sind die Unterschiede zurückzuführen?

▶ **Gasförmiger Stickstoff hat das Symbol N_2. Seine Reaktionsfähigkeit nimmt mit steigender Temperatur zu.**

Phosphor

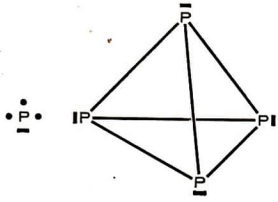
12 ▼ *Vorsicht!* Ein erbsengroßes, trockenes Stück weißer Phosphor wird mit der Tiegelzange an der Luft gehalten. Dann bringt man ihn in die Nähe der kleinen Flamme eines Brenners.

13 ▼ Roter Phosphor wird auf einen Verbrennungslöffel gegeben und unter Luftabschluß verbrannt. ⑧

14 ▼ *Vorsicht!* Zu einem kleinen Stück weißen Phosphor und wenig rotem Phosphor werden einige Milliliter Kohlendisulfid gegeben. Die Lösung mit dem weißen Phosphor wird auf Filtrierpapier gegossen, das auf einer feuerfesten Unterlage liegt. ⑨

Das Element Phosphor bildet mehrere Modifikationen. Die wichtigsten nichtmetallischen Modifikationen sind der **weiße** und der **rote Phosphor**. Zwischen den Phosphoratomen besteht bei Raumtemperatur eine einfache Atombindung, die Anordnung der Phosphoratome ist aber bei den Modifikationen unterschiedlich. Damit stehen die unterschiedlichen Eigenschaften der Phosphormodifikationen im Zusammenhang. Im weißen Phosphor und im Phosphordampf erhalten die Phosphoratome ein Elektronenoktett, indem sich ein Phosphoratom mit drei weiteren Phosphoratomen durch jeweils ein gemeinsames Elektronenpaar verbindet. Dabei entsteht das Molekül P_4. Es ist

räumlich aufgebaut und besitzt die Form einer dreiseitigen Pyramide mit gleicher Kantenlänge (Tetraeder):



Der rote Phosphor ist wahrscheinlich durch eine netzartige Anordnung der Atome charakterisiert.

Weißer Phosphor ist wachsweich. Bei Raumtemperatur steigt von ihm an der Luft weißer Rauch auf, und bei Temperaturen wenig über 50 °C entzündet er sich. In feinverteilter Form verbrennt er schon bei Raumtemperatur. Der rote Phosphor hingegen entzündet sich an der Luft erst bei Temperaturen über 400 °C. In allen drei Fällen entsteht Phosphorpentoxid P_2O_5 (Versuche 12 und 13). Weißer Phosphor muß wegen seiner großen Reaktionsfähigkeit gegenüber Sauerstoff unter Luftabschluß, zum Beispiel unter Wasser, aufbewahrt werden. Er löst sich gut in Kohlendisulfid CS_2. Weißer Phosphor ist ein starkes Gift! Demgegenüber ist roter Phosphor in diesen Stoffen unlöslich und ungiftig.

Weißer Phosphor geht unter Lichteinwirkung in roten Phosphor über. Die unterschiedlichen Eigenschaften dieser beiden Modifikationen des Phosphors sind in Tabelle 15 zusammengestellt. ① ②

Tabelle 15 Eigenschaften des weißen und roten Phosphors

Modifikationen des Phosphors	Beschaffenheit	Reaktionsfähigkeit	Entzündungstemperatur in °C	Löslichkeit in Kohlendisulfid	Giftigkeit
weiß	wachsweiche Masse	groß	≈50	löslich	stark giftig
rot	Pulver	träge	>400	unlöslich	ungiftig

▶ **Roter und weißer Phosphor sind nichtmetallische Modifikationen des Phosphors. Phosphor ist reaktionsfähiger als Stickstoff. Vorsicht! Weißer Phosphor ist stark giftig!**

Umgang mit Chemikalien 37

In Laboratorien und Betrieben muß auch mit giftigen und anderen gefährlichen Stoffen gearbeitet werden. Diese Stoffe sind von wissenschaftlichem Interesse und für die Volkswirtschaft nützlich.

① Nennen Sie gemeinsame Eigenschaften des roten und des weißen Phosphors! Denken Sie dabei auch an Versuch 14!

② Erklären Sie die unterschiedliche Reaktionsfähigkeit von Stickstoff und Phosphor aus der Bindung zwischen den Atomen!

③ Informieren Sie sich über weitere giftige Stoffe der Abteilungen 2 und 3! (↗ Chemie in Übersichten, S. 90 und 91)

④ Informieren Sie sich über die Beschriftung von Chemikalienflaschen! (↗ Chemie in Übersichten, S. 90)

▶ **Gifte sind Stoffe, die schon in kleinen Mengen den lebenden Organismus schädigen oder den Tod herbeiführen. Sie können äußerlich wirken oder wenn sie über Verdauungsorgane, Atemorgane oder Wunden in den Körper gelangen. Aber auch andere Chemikalien, die nicht zu den Giften zählen, können gesundheitsschädigende Wirkung haben.**

Damit Vergiftungen vermieden werden, hat die Regierung der Deutschen Demokratischen Republik entsprechende Gesetze und Verordnungen erlassen. Dazu gehört das **Gesetz über den Verkehr mit Giften**, kurz Giftgesetz genannt. Es wurde im Jahre 1950 beschlossen. Nach dem Giftgesetz wird die Erlaubnis zum Umgang mit Giften nur an Personen erteilt, die entsprechende fachliche und betriebliche Voraussetzungen erfüllen. An Jugendliche unter 16 Jahren dürfen Gifte nicht ausgehändigt werden.

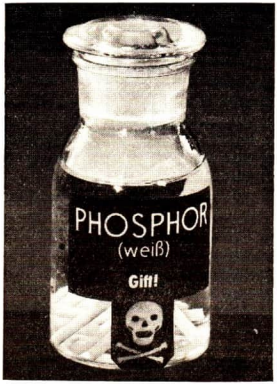


Abb. 41 Chemikalienflaschen mit Gift der Abteilung 1

Gifte werden nach dem Grad ihrer Gefährlichkeit in drei Abteilungen eingeordnet. Die **Abteilung 1** enthält die gefährlichsten Gifte. Dazu gehören neben weißem Phosphor auch Arsen und Quecksilber mit nahezu allen ihren Verbindungen. Aus der **Abteilung 2** sind Brom und Fluorwasserstoffsäure zu nennen. Die **Abteilung 3** erfaßt unter anderem Natrium, Kaliumhydroxid, Ammoniaklösung, Salpetersäure, Schwefelsäure, Blei- und Zinkverbindungen. Die Bestände an Giften der Abteilungen 1 und 2 müssen in einem Giftbuch nachgewiesen werden. ③

Gifte dürfen nur in gut verschlossenen Laborgefäßen aufbewahrt werden. Alle Vorratsgefäße müssen neben der Stoffbenennung die Aufschrift „Gift" tragen. Die Form der Beschriftung ist für Chemikalienflaschen mit Giften der Abteilung 1 und mit Giften der Abteilungen 2 und 3 gesondert festgelegt (Abb. 41). ④

Alle Vorräte an Giften müssen in verschlossenen Räumen aufbewahrt werden. Die Gifte der Abteilung 1 sind durch einen weiteren Verschluß zu sichern, zum Beispiel in einem Giftschrank, um ihren Mißbrauch zu verhindern. Weißer Phosphor ist außerdem feuersicher und getrennt von anderen Chemikalien unterzubringen.

Derartige strenge Vorschriften ergeben sich aus der großen Gefährlichkeit der Gifte. Der weiße Phosphor zum Beispiel verursacht wegen seiner großen Reaktionsfähigkeit auf der Haut tiefe, schwer heilende Wunden. Er wird durch die Haut oder durch die Verdauungsorgane von Mensch und Tier leicht aufgenommen. Die anschließende Reaktion im Körper hat gesundheitsschädigende Wirkung. Schon geringe Mengen (50 ··· 500 mg), die in den Magen gelangen, wirken tödlich. Schädigende Wirkungen gehen auch von bestimmten Gasen und Flüssigkeiten aus. Säuren und Hydroxide zum Beispiel können Haut, Mund und Magen verätzen. Chlor wirkt ebenso. Andere Gase, zum Beispiel Kohlenmonoxid, wirken als Atemgifte oder schädigen das Nervensystem.

Beim Umgang mit Giften sind außer den Festlegungen im Giftgesetz noch besondere **Arbeitsschutzbestimmungen** zu beachten. Jede Berührung des Körpers mit Giften ist sorgfältig zu vermeiden. Deshalb ist untersagt, Laborgefäße (zum Beispiel Bechergläser) für Getränke und Speisen zu benutzen oder in Gefäßen für Nahrungsmittel (beispielsweise Milchflaschen) Chemikalien zeitweise aufzubewahren. Im Laboratorium darf nicht gegessen oder getrunken werden. Geschmacksproben sind bei Chemikalien grundsätzlich verboten. Nach dem Experimentieren mit Giften werden die Hände und die benutzten Gefäße sorgfältig gereinigt. Nicht umgesetzte giftige Stoffe müssen vernichtet werden, Phosphorreste zum Beispiel durch Verbrennen unter dem Abzug.

Wenn trotz aller Vorsichtsmaßnahmen Vergiftungen vorkommen, muß unverzüglich Erste Hilfe geleistet und dann für ärztliche Behandlung gesorgt werden. ①

Ammoniak

38

15 ▼ *Vorsicht!* Aus Ammoniaklösung, die sich in einem Becherglas befindet, wird durch allmähliches Erwärmen Ammoniak ausgetrieben.

16 ▼ *Vorsicht!* Ein mit Ammoniak gefüllter Rundkolben wird mit einem Stehkolben verbunden, in dem sich Wasser befindet, das mit einigen Tropfen Phenolphthaleinlösung versetzt ist (Abb. 42). Durch das gewinkelte Glasrohr wird so lange Luft in den Stehkolben eingeblasen, bis die ersten Wassertropfen in den Rundkolben gedrückt sind. ②

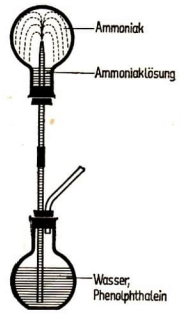


Abb. 42 Lösen von Ammoniak im Wasser

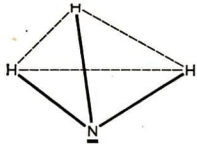
① Welche Maßnahmen zur Ersten Hilfe sind bei Schädigungen durch Chemikalien anzuwenden? (↗ Chemie in Übersichten, S. 90, 92)

② Erklären Sie, weshalb sich bei Versuch 16 das Wasser mit großer Geschwindigkeit entgegen der Schwerkraft in den Rundkolben bewegt! Welche Aufgabe hat das im Wasser gelöste Phenolphthalein?

③ Welche Unterschiede bestehen im Bau des Stickstoff- und des Ammoniakmoleküls?

④ Berechnen Sie die Litermasse von gasförmigem Ammoniak (im Normzustand) und vergleichen Sie diese mit der von Luft (im Normzustand)! Was schlußfolgern Sie hinsichtlich des Füllens eines Gefäßes mit Ammoniak?

Stickstoff bildet mit Wasserstoff die Verbindung **Ammoniak NH_3**, in der Stickstoff die Oxydationszahl —3 zugeschrieben wird. In dieser Verbindung erreicht das Stickstoffatom eine stabile Außenschale, indem es mit jedem der 3 Wasserstoffatome ein gemeinsames Elektronenpaar besitzt. Zwei Elektronen des Stickstoffatoms bilden im Ammoniak ein freies Elektronenpaar.
Die Atombindung im Ammoniakmolekül besitzt partiellen Ionencharakter, und das Molekül ist daher ein Dipol. Das Stickstoffatom zieht im Ammoniakmolekül infolge seiner stärker positiven Ladung die gemeinsamen Elektronen näher zu sich heran und stößt die positiven Wasserstoff-Ionen (Protonen) ab. Aus der Anzahl der Atome im Molekül und der ungleichen Ladungsverteilung ergibt sich die räumliche Struktur des Ammoniakmoleküls. Es hat die Form einer regelmäßigen dreiseitigen Pyramide, deren Seitenkante kürzer als die Grundkante ist: ③



Ammoniak ist bei Raumtemperatur ein farbloses Gas, das stechend riecht und auf Augen und Atemwege ätzend wirkt. Es hat eine kleinere Dichte als Luft (Versuch 15). ④
Ammoniak läßt sich leicht zu einer farblosen Flüssigkeit verdichten, deren Siedetemperatur unter Normaldruck bei —33,4 °C liegt.
Das gasförmige Ammoniak ist in Wasser leichtlöslich. Bei einer Temperatur von 20 °C und normalem Luftdruck lösen sich rund 700 Raumteile Ammoniak in einem Raumteil Wasser. Die wäßrige Lösung heißt **Ammoniaklösung** (Salmiakgeist). Sie reagiert basisch und wirkt ätzend (Versuch 16).

▶ **Vorsicht beim Arbeiten mit Ammoniak und Ammoniaklösungen! Die Augen müssen vor Spritzern geschützt werden. Das Ammoniak darf man nicht unmittelbar einatmen!**

17 *Vorsicht!* Zwei mit Ammoniak und mit Chlorwasserstoff gefüllte und mit Glasplatten abgedeckte Standzylinder werden mit ihren Öffnungen aufeinandergestellt. Die Verschlußplatten werden dann weggezogen.
Die gleiche Reaktion läuft ab, wenn man in die Nähe einer Ammoniaklösung einen Glasstab bringt, der mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure benetzt ist. ①

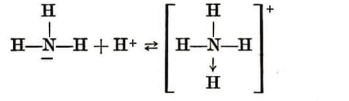
18 *Vorsicht!* Verdünnte Ammoniaklösung wird mit Phenolphthaleinlösung versetzt. In die Lösung wird stark verdünnte Schwefelsäure gegeben, bis die basische Reaktion nicht mehr erkennbar ist. ① ②

19 *Vorsicht!* Proben zweier Ammoniumsalze werden in kleinen Bechergläsern mit konzentrierter Natriumhydroxidlösung übergossen. Eines der Bechergläser ist dann mit einer Uhrglasschale abzudecken, auf die beiderseits kreuzweise 2 Streifen angefeuchtetes rotes Lackmuspapier aufgelegt wurden. Über das zweite offene Becherglas wird ein mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure benetzter Glasstab gehalten. ① ③

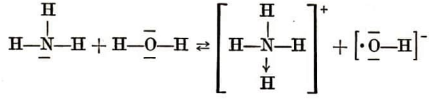
20 *Vorsicht!* Die Probe eines Ammoniumsalzes wird mit Kalziumoxid und wenig Wasser in einer Reibschale verrieben. Es wird auf Ammoniak geprüft. ① ④

21 *Vorsicht!* Ammoniumkarbonat wird im Reagenzglas erhitzt. An die Öffnung des Reagenzglases hält man einen Glasstab, der mit konzentrierter Salzsäure benetzt ist und danach einen anderen Glasstab, an dem sich ein Tropfen Bariumhydroxidlösung befindet. ① ⑤

Ammoniak ist ein sehr reaktionsfähiger Stoff. Es reagiert heftig mit starken Säuren. Dabei bindet das Ammoniakmolekül auf Grund seines freien Elektronenpaars ein positiv geladenes Wasserstoff-Ion (Proton) und bildet das **Ammonium-Ion NH_4^+**:



Die einfach positive Ladung des Ammonium-Ions entsteht durch das koordinativ gebundene, einfach positiv geladene Wasserstoff-Ion (Proton). Das Ammonium-Ion ist einfach positiv geladen und entspricht den Kationen der Elemente in der I. Hauptgruppe. Es besitzt also die gleiche Ladung wie das Kalium-Ion K^+ und annähernd denselben Ionenradius. Um das Stickstoffatom sind die Wasserstoffatome in gleichen Abständen räumlich angeordnet. Es entsteht so eine regelmäßige dreiseitige Pyramide (Tetraeder), deren vier Eckpunkte von Wasserstoffatomen besetzt sind und in deren Zentrum sich das Stickstoffatom befindet. ⑥ ⑦
Ammonium-Ionen bilden sich in geringem Maße auch in einer wäßrigen Ammoniaklösung (Versuch 18):



① Stellen Sie fest, ob die Vorgänge bei den Versuchen 18 ··· 21 zu den Redoxreaktionen gehören! (↗ Abschnitt Oxydationszahl)

② Welche Indikatoren dienen zum Nachweis der basischen Reaktion von Lösungen?

③ Entwickeln Sie Reaktionsgleichungen für den Fall, daß bei Versuch 19 Ammoniumkarbonat verwendet wird!

④ Geben Sie die Reaktionsgleichungen für die Umsetzung von Kalziumoxid mit Ammoniumsulfat an!

⑤ Welches Reaktionsprodukt wird mit Bariumhydroxidlösung oder Kalziumhydroxidlösung nachgewiesen? Stellen Sie eine Reaktionsgleichung auf!

⑥ Geben Sie die Anzahl der Atombindungen des Stickstoffs im Ammoniak und im Ammonium-Ion an!

⑦ Vergleichen Sie den Aufbau des Ammoniakmoleküls mit dem Ammonium-Ion!

⑧ Schreiben Sie die Ionengleichung für die Neutralisation von Ammoniaklösung mit Salzsäure auf!

Gleichzeitig entstehen einfach negativ geladene Hydroxid-Ionen OH^-, die für die basische Reaktion der Ammoniaklösung entscheidend sind. Ammoniaklösung ist eine schwache Base, weil der Anteil der Ammoniakmoleküle, der mit dem Wasser reagiert, klein ist.

▶ **Das Ammoniakmolekül verbindet sich mit einem positiv geladenen Wasserstoff-Ion zum einfach positiv geladenen Ammonium-Ion NH_4^+.**

Das Ammonium-Ion geht mit den Anionen der Säuren Ionenbeziehung ein und ist somit als Kation Bestandteil von Salzen, den **Ammoniumsalzen.** Ammoniumsalze entstehen durch Reaktion von Ammoniak mit Säuren. Ammoniak setzt sich mit Chlorwasserstoff zu Ammoniumchlorid NH_4Cl um (Versuch 17):

$$NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl$$

Diese Reaktion ist am weißen Ammoniumchloridrauch erkennbar. Sie dient zum **Nachweis von Ammoniak** beziehungsweise von Chlorwasserstoff. Ammoniumsalze bilden sich auch durch Neutralisation von Ammoniaklösung mit Säuren, zum Beispiel mit verdünnter Schwefelsäure (Versuch 18) ⑧:

$$2\,NH_4^+ + 2\,OH^- + 2\,H^+ + SO_4^{2-} \rightleftarrows 2\,H_2O + \underbrace{2\,NH_4^+ + SO_4^{2-}}_{\text{Ammoniumsulfat}}$$

$$2\,H^+ + 2\,OH^- \rightleftarrows 2\,H_2O$$

▶ **Ammoniumsalze bestehen aus Ammonium-Ionen und Anionen von Säuren. Ammoniumsalze bilden sich bei der Reaktion von Ammoniak mit Säuren und bei der Neutralisation von Ammoniaklösung.**

Die meisten Ammoniumsalze lösen sich leicht in Wasser. Die gleiche Eigenschaft besitzen fast alle Salze, die Elemente der I. Hauptgruppe ent-

halten. Die Ammoniumsalze liegen in wäßriger Lösung dissoziiert vor, zum Beispiel Ammoniumsulfat:

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

Beim Erhitzen zersetzen sich die Ammoniumsalze. In den meisten Fällen wird dem Ammonium-Ion dabei ein Proton (Wasserstoff-Ion) entzogen, so daß Ammoniak entsteht, das gasförmig entweicht. Als Beispiel dient die Zersetzung von Ammoniumkarbonat durch Wärmeeinwirkung (Versuch 21):

$$(NH_4)_2CO_3 \xrightarrow{\text{Erhitzen}} 2\ NH_3\uparrow + CO_2\uparrow + H_2O$$

Stark erwärmtes Ammoniumchlorid zerfällt in Ammoniak und Chlorwasserstoff:

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

Diese Reaktion läuft ab, wenn ein heißer kupferner Lötkolben auf dem Lötstein, der aus Ammoniumchlorid besteht, gerieben wird. Der Chlorwasserstoff reagiert mit dem Kupfer(II)-oxid auf dem Lötkolben, und dieser wird dadurch blank.
Das Ammonium-Ion der Ammoniumsalze oder der Ammoniaklösung geht bei der Einwirkung starker Hydroxide in Ammoniak über (Versuche 19 und 20). Zum Beispiel wird Ammoniumkarbonat durch Natriumhydroxidlösung zersetzt ①:

$$2\ NH_4^+ + CO_3^{2-} + 2\ Na^+ + 2\ OH^- \rightarrow 2\ NH_3\uparrow + 2\ H_2O + 2\ Na^+ + CO_3^{2-}$$

$$2\ NH_4^+ + 2\ OH^- \rightarrow 2\ NH_3\uparrow + 2\ H_2O$$

Mit solchen Reaktionen und der anschließenden Prüfung mit Chlorwasserstoff kann man erkennen, ob in Verbindungen Ammonium-Ionen vorliegen.

▶ **Ammoniumsalze werden beim Erhitzen zersetzt. Bei Einwirkung von Hydroxiden entweicht Ammoniak, das man durch Reaktion mit Chlorwasserstoff nachweisen kann (Nachweis des Ammonium-Ions).**

Volumenprozent als Konzentrationsmaß 40

In Wissenschaft und Produktion ist es erforderlich, die Mengen der Stoffe anzugeben, die für chemische Reaktionen benötigt werden oder dabei entstehen. Dazu reichen die Angaben Grammatom und Mol allein nicht aus, denn bei chemischen Umsetzungen liegen häufig Lösungen oder Gasgemische vor. Man gibt zum Beispiel aus diesem Grunde die Menge eines Stoffes an, die in einer bestimmten Menge einer Lösung oder eines Gasgemisches enthalten ist. Diese Angabe wird **Konzentration** genannt. ②

▶ **Unter Konzentration wird die Menge eines Stoffes verstanden, die in einer bestimmten Menge einer Lösung oder eines Gasgemisches enthalten ist.**

① Entwickeln Sie die chemische Gleichung für die Umsetzung von Ammoniumsulfat mit Kaliumhydroxidlösung! Erläutern Sie den chemischen Vorgang!

② Wieviel Gramm sind:
a) 1 Grammatom Magnesium,
b) 4 Grammatome Kupfer,
c) 1 Mol Wasser,
d) 2 Mole Ammoniumsulfat? (↗ Chemie in Übersichten, S. 16)

③ Wieviel Kubikmeter Luft (Konzentration des Stickstoffs 80 Vol.-%) werden benötigt, wenn im VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht" täglich 1250 t Stickstoff zu Ammoniak umgesetzt werden? Beachten Sie das Molvolumen des Stickstoffs (↗ Chemie in Übersichten, S. 16)

④ Eine Probe von 50 ml Generatorgas wurde wie folgt analysiert (im Normzustand): 2,2 ml Kohlendioxid wurden mit Kaliumhydroxidlösung absorbiert, 16,7 ml konnten als Kohlenmonoxid bestimmt werden, das Restgas wurde als Stickstoff betrachtet. Geben Sie die Zusammensetzung des Generatorgases in Volumenprozenten an!

⑤ 1 l „Primasprit" enthält 50 ml Wasser. Berechnen Sie die Konzentration des Alkohols (Äthanols) in Volumenprozenten!

Unter **Volumenprozenten (Vol.-%)** wird die Anzahl Milliliter eines Stoffes verstanden, die in 100 ml einer Lösung oder eines Gasgemisches enthalten sind (Tab. 16). Die Konzentration von Gasen in Gasgemischen wird meist mit Volumenprozenten angegeben. ③

Tabelle 16 Zusammensetzung der trockenen Luft

Gase	Stickstoff	Sauerstoff	Kohlendioxid	Edelgase
Konzentration in Vol.-%	78,10	20,90	0,03	0,97

In Einzelfällen gibt man auch die Zusammensetzung von Flüssigkeitsgemischen in Volumenprozenten an. Zum Beispiel enthält 10 Vol.-%ige Äthansäure (Essigsäure) 10 ml Äthansäure (Essigsäure) in 100 ml Lösung.
Nachdem man die Zusammensetzung eines Gemisches nach der Art der darin enthaltenen Stoffe und der jeweils vorliegenden Menge in Milliliter ermittelt hat, kann man die Zusammensetzung des Gemisches in Volumenprozenten berechnen. Dazu dient die folgende Beziehung ④ ⑤:

▶ $$c\,\text{Vol.-\%} = \frac{a\ \text{ml enthaltener Stoff}}{b\ \text{ml Lösung}} \cdot 100$$

Analyse des Ammoniaks

22 ▼ *Vorsicht!* In einem Gasentwickler wird Ammoniak dargestellt. Das Gas wird mit Natronkalk getrocknet und anschließend in Wasserstoff und Stickstoff zerlegt.
Die Zerlegung des Ammoniaks hat begonnen, wenn man am T-Stück Wasserstoff nachweisen kann. Das Gasgemisch leitet man in eine Gasmeßglocke und entfernt dann aus einem bestimmten Volumen den Wasserstoff durch Reduktion von Kupfer(II)-oxid (Abb. 43). ① ② ③

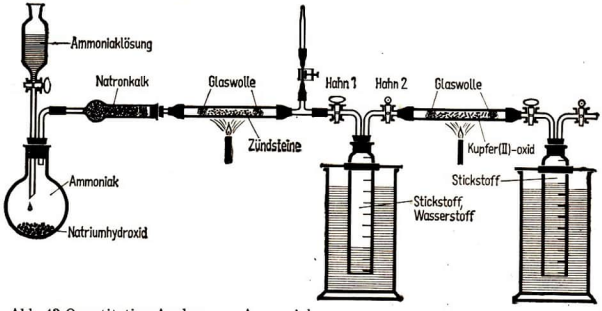


Abb. 43 Quantitative Analyse von Ammoniak

Die **Analyse** gibt Aufschluß über die Elemente, aus denen eine Verbindung besteht und auch über die Mengen, mit denen diese Elemente am Aufbau dieser Verbindung beteiligt sind. Die Ergebnisse der Analyse sind eine wesentliche Voraussetzung für die Herstellung eines Stoffes. Ammoniak läßt sich beim Erhitzen bei gleichzeitiger Anwesenheit von Zereisen (Zündsteine) zerlegen. Man erhält aus 2 Raumteilen Ammoniak 1 Raumteil Stickstoff und 3 Raumteile Wasserstoff:

$$\underset{\text{2 Raumteile}}{2\,NH_3} \rightarrow \underset{\text{4 Raumteile}}{\underline{N_2 + 3\,H_2}} \qquad Q = +22 \text{ kcal je Mol}$$

Der Ausgangsstoff Ammoniak und die Reaktionsprodukte Stickstoff und Wasserstoff sind sämtlich gasförmig. Es läuft eine Gasreaktion ab. Die Zerlegung von Ammoniak erfolgt unter Volumenzunahme. Da die Umsetzung endotherm ist, muß Wärme zugeführt werden. ④

▶ **Die Zerlegung (Analyse) von Ammoniak ist eine Gasreaktion, die unter Volumenzunahme und Wärmeverbrauch abläuft.**

① Geben Sie die Reaktionsgleichungen für die drei Vorgänge an, die beim Versuch 22 ablaufen! Beachten Sie, daß zwei dieser Vorgänge zu den Redoxreaktionen gehören!

② Ermitteln Sie die Zusammensetzung des Gasgemisches in der ersten Waschflasche bei Versuch 22 in Volumenprozenten, wenn aus 200 ml Gasgemisch 160 ml Wasserstoff entfernt werden!

③ Welche Volumenverhältnisse von Stickstoff und Wasserstoff ergeben sich bei Versuch 22 aus dem Vergleich der Volumina des Gasgemisches und des Stickstoffs?

④ Erläutern Sie den Begriff Reaktionswärme! (↗ Chemie in Übersichten, S. 27)

⑤ Informieren Sie sich über die Wärmemenge und Wärmeausbreitung (↗ Physik in Übersichten, S. 59, 60 und 62).

⑥ Vergleichen Sie die Durchschnittgeschwindigkeit der Ammoniakmoleküle bei 200 °C mit der Schallgeschwindigkeit!

⑦ Erklären Sie den Druck eines Gases, das in einem bestimmten Volumen eingeschlossen ist, mit Hilfe der kinetischen Gastheorie. Wenden Sie Kenntnisse aus dem Physikunterricht an!

Grundvorstellungen der kinetischen Gastheorie

Mit der kinetischen Gastheorie wird das Verhalten von Molekülen im gasförmigen Aggregatzustand beschrieben. Sie läßt sich auch auf das Verhalten von Ammoniakmolekülen in einem bestimmten Volumen und auf die Zerlegung des Ammoniaks anwenden.

Die Ammoniakmoleküle befinden sich ebenso wie die Moleküle eines jeden anderen Gases ständig in regelloser, schneller Bewegung. Die Moleküle besitzen **kinetische Energie** (Bewegungsenergie) und bewegen sich mit entsprechender Geschwindigkeit. ⑤

Die Moleküle können sich nur auf einer ganz kurzen Strecke geradlinig bewegen. Sie stoßen dann notwendigerweise mit anderen Molekülen elastisch zusammen. Dabei ist es zufällig, welches Molekül mit einem anderen Molekül zusammenstößt. Beim Zusammenstoß wird Energie übertragen. Als Folge davon ändern die aufeinandergestoßenen Moleküle Geschwindigkeit und Bewegungsrichtung. Dieser Vorgang wiederholt sich bei jedem Molekül viele hunderttausend Male je Sekunde. Die einzelnen Moleküle eines Stoffes haben deshalb unterschiedliche Energie und Geschwindigkeit, so daß man nur mit einem Mittelwert der kinetischen Energie und einer **mittleren Geschwindigkeit** aller Teilchen rechnen darf.

Die **durchschnittliche kinetische Energie** aller Moleküle eines Gases ist von der Temperatur abhängig. Aus der Temperatur und der Molekülmasse kann man auf die mittlere Geschwindigkeit der Moleküle schließen.

Bei Temperaturerhöhung steigt die mittlere Geschwindigkeit der Moleküle an. Für Ammoniakmoleküle ist sie bei 0 °C mit 583 $\frac{m}{s}$ und bei 200 °C mit 767 $\frac{m}{s}$ gemessen und berechnet worden. Die Steigerung der kinetischen Energie eines Gases durch Temperaturerhöhung beeinflußt gleichzeitig den Druck auf die Begrenzung des Gasvolumens. Er steigt an, wenn das Volumen konstant gehalten wird. ⑥ ⑦

Die Anzahl der Zusammenstöße, die zwischen gleichartigen Molekülen eines Gases in der Volumeneinheit je Sekunde möglich ist, hängt von der Konzentration der Teilchen (Druck) und der Temperatur ab.
Der Einfluß der Teilchenzahl auf die Anzahl der möglichen Zusammenstöße ist in Abbildung 44 an Beispielen dargestellt.

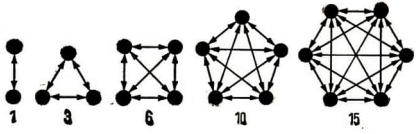


Abb. 44
Mögliche Zusammenstöße in Abhängigkeit von der Teilchenzahl

Die Anzahl der möglichen Zusammenstöße zwischen Ammoniakmolekülen liegt bei 0 °C und 1 at in der Größenordnung von 10^{29}. Dieser Wert ist auf den Raum von 1 cm^3 und die Zeit von 1 s bezogen. Bei Druckerhöhung wächst die Teilchenzahl in der Volumeneinheit und damit auch die Anzahl ihrer möglichen Zusammenstöße in der Zeiteinheit. ①

▶ **Die mittlere kinetische Energie beziehungsweise die Geschwindigkeit der Moleküle eines Gases in einer Volumeneinheit nimmt mit steigender Temperatur zu. Gleichzeitig steigt auch die Anzahl der möglichen Zusammenstöße zwischen gleichartigen Molekülen je Kubikzentimeter in einer Sekunde.**

Reaktionsgeschwindigkeit

Ammoniak kann auch in einem abgeschlossenen Volumen durch hohe Temperaturen oder Einwirkung eines elektrischen Funkens zerlegt werden. ②
Die Reaktion läuft nicht plötzlich und vollständig ab, so daß in der Volumeneinheit neben Ammoniak auch Stickstoff und Wasserstoff (im Volumenverhältnis 1 : 3) vorkommen. Diese drei Stoffe sind völlig durchmischt, zwischen ihnen gibt es keine trennenden Grenzflächen. Reaktionen, bei denen zwischen den an der Reaktion beteiligten Stoffen keine Grenzflächen bestehen, werden **homogene Reaktionen**[1] genannt.
Im Unterschied zu den homogenen Reaktionen gibt es heterogene Reaktionen[2]. Bei ihnen sind die Reaktionsteilnehmer durch Grenzflächen voneinander getrennt. Die Umsetzung von Wasserstoff mit Kupfer(II)-oxid ist ein Beispiel für eine heterogene Reaktion.

▶ **Homogene Reaktionen sind dadurch gekennzeichnet, daß zwischen den Reaktionsteilnehmern keine Grenzflächen vorliegen.**

Die Zerlegung des Ammoniaks erfolgt, wenn die Ammoniakmoleküle in einem Volumen zusammenstoßen. Aber nicht jeder Zusammenstoß bewirkt die Zerlegung, die eine chemische Reaktion ist. Entscheidend dafür ist die Energie, mit der die Moleküle aufeinanderprallen, und diese ist bei den Molekülen auf Grund ihrer unterschiedlichen kinetischen Energie verschieden groß. Die

[1] homo (griech.) = gleichartig
[2] hetero (griech.) = anders beschaffen

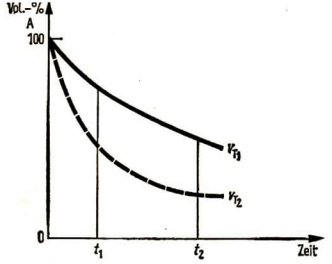
① Erläutern Sie, warum die Anzahl der möglichen Zusammenstöße zwischen gleichartigen Molekülen in einem bestimmten Volumen und in einer bestimmten Zeiteinheit mit zunehmender Temperatur steigt!

② Welchen Einfluß übt die Steigerung der Temperaturen auf Ammoniakmoleküle aus, die sich in einem abgeschlossenen Volumen befinden?

Energie, die zum Auslösen der Reaktion notwendig ist, wird **Aktivierungsenergie** genannt. Da nicht alle Ammoniakmoleküle in einem bestimmten Volumen und unter bestimmten Temperaturen die gleiche, zur Reaktion erforderliche Energie besitzen, zerfallen auch nicht alle Ammoniakmoleküle gleichzeitig in Stickstoff und Wasserstoff. Bei Beginn der Reaktion wird deshalb die Konzentration des Ammoniaks in einem bestimmten Volumen höher sein als zu einem späteren Zeitpunkt. Mit der Zeit nimmt also die Konzentration des Ammoniaks im Gasgemisch ab. Die Beziehung zwischen der Abnahme der Konzentration und der Zeit ist ein Maß für das Fortschreiten der Reaktion. Es wird **Reaktionsgeschwindigkeit** v genannt und auf die Konzentration der reagierenden Stoffe in der Zeiteinheit bezogen.

▶ **Die Reaktionsgeschwindigkeit v einer chemischen Umsetzung ist die Änderung der Konzentration der reagierenden Stoffe in der Zeit.**

Die Konzentration des Ausgangsstoffs nimmt infolge der wirksamen, zur Reaktion führenden Zusammenstöße ab. Gleichzeitig sinkt auch die Anzahl der wirksamen Zusammenstöße in der Zeiteinheit und damit zugleich die Reaktionsgeschwindigkeit. Sie ist der Konzentration der Reaktionsteilnehmer proportional.
Da die kinetische Energie der Moleküle und die Anzahl der wirksamen Zusammenstöße zwischen den Molekülen auch von der Temperatur des Gases abhängt, besteht eine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit homogener Gasreaktionen von der Temperatur (Abb. 45).



Reaktion A ⟶ B + C
v_{r_1} — Reaktionsgeschwindigkeit bei konstant niedriger Temperatur
v_{r_2} — Reaktionsgeschwindigkeit bei konstant höherer Temperatur

Abb. 45
Reaktionsgeschwindigkeit und Temperatur

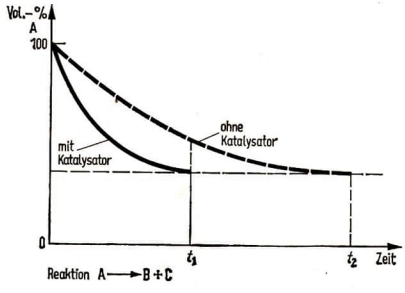


Abb. 46
Reaktionsgeschwindigkeit und Katalysator

Bei einer Temperatursteigerung um 1 grd erhöht sich die Reaktionsgeschwindigkeit meist um etwa 3 ··· 10%.

Die Reaktionsgeschwindigkeit wird auch durch **Katalysatoren** beeinflußt. Der Einfluß kann sich je nach Art des Katalysators auf die Reaktion beschleunigend oder verzögernd auswirken (Abb. 46). Ein Katalysator, der die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Zerlegung des Ammoniaks erhöht, ist das Zereisen, aus dem die Zündsteine bestehen (Versuch 22). ① ② ③ ④

Der Katalysator beeinflußt die Aktivierungsenergie. Ein Katalysator, der zum Beispiel die Reaktion beschleunigt, ermöglicht den Reaktionsverlauf bei niedrigerer Aktivierungsenergie der reagierenden Teilchen (Abb. 47). Man nimmt an, daß der Katalysator mit einem Ausgangsstoff vorübergehend ein Zwischenprodukt bildet, das später wieder in den Katalysator und die Reaktionsprodukte zerfällt. Beide Teilreaktionen laufen bei einer niedrigeren Aktivierungsenergie ab, als sie für die Gesamtreaktionen ohne Katalysator erforderlich ist. Der Katalysator wird bei der Katalyse nicht bleibend verändert.

Der Vorgang der Beeinflussung einer Reaktion durch einen Katalysator wird als **Katalyse** bezeichnet. Bei der Zerlegung des Ammoniaks in Stickstoff und

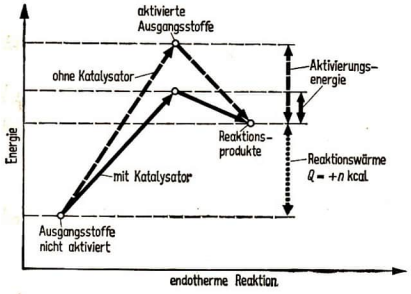


Abb. 47 Katalysator und Aktivierungsenergie

① Erläutern Sie mit Hilfe der kinetischen Gastheorie, daß sich nicht alle Ammoniakmoleküle gleichzeitig zu Stickstoff und Wasserstoff umsetzen!

② In gleichen Volumina befinden sich unter gleichen äußeren Bedingungen a) 2 Mole Ammoniak, b) 1,5 Mole Ammoniak. In welchem Fall ist die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Zerlegung des Ammoniaks größer? Wenden Sie die kinetische Gastheorie an!

③ Erklären Sie, worin der grundsätzliche Unterschied der Reaktionsgeschwindigkeit zur Geschwindigkeit besteht, mit der sich Körper bewegen!

④ Die Reaktionsgeschwindigkeit kann man auch auf die Änderung der Konzentration der Reaktionsprodukte in der Zeiteinheit beziehen. Zeichnen Sie für die Reaktion $A + B \rightarrow C$ eine entsprechende Kurve und vergleichen Sie mit Abbildung 45!

⑤ Wie kann man feststellen, daß in der Versuchsapparatur von Versuch 23 kein Sauerstoff vorhanden ist? Beachten Sie, daß Wasserstoff in das Verbrennungsrohr eingeleitet wird.

⑥ Geben Sie die chemische Gleichung für den Nachweis von Ammoniak an!

Wasserstoff unter Anwesenheit von Zereisen sind Ausgangsstoffe und Reaktionsprodukte gasförmig, der Katalysator aber ist ein fester Stoff. Dadurch bestehen bei dieser Katalyse zwischen den Reaktionsteilnehmern und dem Katalysator Grenzflächen. Eine derartige katalytische Reaktion bezeichnet man als **heterogene Katalyse**. Die homogene Katalyse unterscheidet sich von der heterogenen dadurch, daß Katalysator und Reaktionsteilnehmer nicht durch Grenzflächen getrennt sind.
Die folgende Definition geht auf den deutschen Chemiker W. Ostwald (1853 bis 1932) zurück, der für seine grundlegenden Arbeiten über die Katalyse 1909 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet wurde.

▶ **Die Reaktionsgeschwindigkeit wird von der Temperatur und der Konzentration der Reaktionsteilnehmer beeinflußt.**
Ein Katalysator ist ein Stoff, der die Reaktionsgeschwindigkeit ändert (meist beschleunigt), ohne dabei selbst bleibend verändert zu werden.

Synthese des Ammoniaks

23 ▼ *Vorsicht!* Ein Gemisch aus 1 Raumteil Stickstoff und 3 Raumteilen Wasserstoff wird an einem Katalysator (pulverisierte Zündsteine) zu Ammoniak umgesetzt (Abb. 48). Nachdem die Apparatur sauerstofffrei ist, wird der Katalysator bis zum Glühen erhitzt. Das in den Stehkolben einströmende Gas wird auf Ammoniak geprüft. ⑤ ⑥

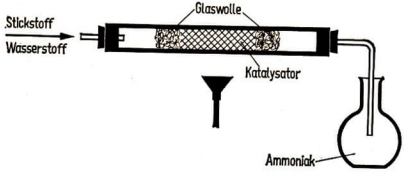


Abb. 48
Synthese von Ammoniak

Stickstoff und Wasserstoff verbinden sich bei erhöhter Temperatur in Gegenwart eines Katalysators zu Ammoniak:

$$\underbrace{N_2}_{\text{4 Raumteile}} + \underbrace{3\,H_2}_{\text{2 Raumteile}} \rightarrow 2\,NH_3 \qquad Q = -22\ \text{kcal}$$

Die Synthese von Ammoniak ist eine heterogene katalytische Reaktion. Sie verläuft unter Volumenabnahme. Die Reaktion ist exotherm. Stickstoff und Wasserstoff verbinden sich unter geeigneten Bedingungen auch ohne Katalysator zu Ammoniak. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Ammoniaksynthese ist ebenso wie die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Analyse des Ammoniaks von der Konzentration, der Temperatur und dem Katalysator abhängig. ① ② ③

▶ **Die Bildung (Synthese) von Ammoniak ohne Katalysator ist eine homogene Reaktion, die unter Volumenabnahme und Wärmeabgabe abläuft.**

Chemisches Gleichgewicht

Bei Zerlegung und Bildung des Ammoniaks in einem abgeschlossenen Volumen entsteht nach Beginn der Reaktion ein Gasgemisch, das Stickstoff, Wasserstoff und Ammoniak enthält. Beide Reaktionen laufen unter gleichen Reaktionsbedingungen (Temperatur, Druck) gleichzeitig ab. Nachdem sich einige Ammoniakmoleküle zu Stickstoff und Wasserstoff umgesetzt haben, beginnt auch die Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff zu Ammoniak. In einem solchen Fall spricht man von einer **umkehrbaren Reaktion.** Viele chemische Reaktionen sind umkehrbar. Umkehrbare Reaktionen bestehen aus **Hinreaktion** und **Rückreaktion** und werden durch entgegengesetzt gerichtete Reaktionspfeile gekennzeichnet, zum Beispiel:

$$N_2 + 3\,H_2 \underset{\text{Rückreaktion}}{\overset{\text{Hinreaktion}}{\rightleftarrows}} 2\,NH_3 \qquad Q = -22\ \text{kcal}$$

Die Reaktionswärme Q wird bei umkehrbaren Reaktionen immer für die Hinreaktion angegeben.

Die Reaktionsgeschwindigkeit der Hinreaktion v_H ist zu Beginn der Ammoniaksynthese in einem abgeschlossenen Volumen wegen der verhältnismäßig hohen Konzentration an Stickstoff und Wasserstoff groß, die Reaktionsgeschwindigkeit der Rückreaktion v_R ist dagegen am Anfang Null. In dem Maße, wie die Reaktionsgeschwindigkeit v_H abnimmt, nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit v_R zu. Nach einer bestimmten Zeit verlaufen beide Reaktionen mit gleicher Geschwindigkeit. Dann ist die Menge Ammoniak, die je Zeiteinheit aus Stickstoff und Wasserstoff entsteht, genau so groß wie die Menge Ammoniak, die je Zeiteinheit wieder zerfällt. Dieser Zustand wird als **chemisches Gleichgewicht** bezeichnet (Abb. 49). ④ ⑤

Das chemische Gleichgewicht bildet sich bei jeder umkehrbaren Reaktion aus. Die Zeit, die vom Beginn der umkehrbaren Reaktion bis zum Erreichen des Gleichgewichtszustandes benötigt wird, nennt man die **Einstellzeit** des Gleichgewichtes. Sie ist von der Reaktionsgeschwindigkeit abhängig.

Beim chemischen Gleichgewicht bleibt zwar das erreichte Verhältnis in der Konzentration der Ausgangsstoffe und Reaktionsprodukte infolge der gleichen

① Kennzeichnen Sie die Bildung von Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff als Redoxreaktion!

② Fertigen Sie eine graphische Darstellung an, aus der die zeitliche Änderung der Konzentration der Ausgangsstoffe für die allgemeine Reaktion $A + B \rightarrow C$ hervorgeht!

③ Vergleichen Sie die Synthese und die Analyse des Ammoniaks hinsichtlich a) Anzahl der Raumteile vor und nach der Reaktion, b) Reaktionswärme, c) eingesetztem Katalysator und d) Änderung der Oxydationszahlen von Stickstoff und Wasserstoff! Welcher allgemeine Unterschied besteht zwischen beiden Reaktionen?

④ Setzen sich bei umkehrbaren Reaktionen die Ausgangsstoffe unter gleichbleibenden Reaktionsbedingungen quantitativ um? Begründen Sie Ihre Aussage!

⑤ Diskutieren Sie an Hand der Abbildung 49 die Einstellung und die Lage des chemischen Gleichgewichts mit Bezug auf die Volumenverhältnisse und die Reaktionsgeschwindigkeiten für Hin- und Rückreaktion!

⑥ Erklären Sie den Unterschied zwischen dem chemischen Gleichgewicht und dem Gleichgewicht an der Balkenwaage!

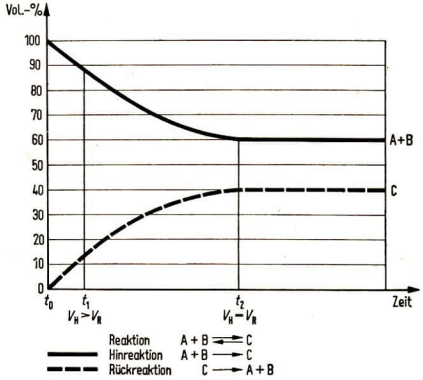


Abb. 49 Einstellung des chemischen Gleichgewichts (Konzentration/Zeit)

Reaktionsgeschwindigkeiten $v_H = v_R$ unverändert, es herrscht aber kein Zustand der Ruhe. Ständig laufen Hin- und Rückreaktion ab. Das chemische Gleichgewicht ist deshalb ein **dynamisches Gleichgewicht**[1]. ⑥

▶ **Das chemische Gleichgewicht stellt sich bei allen umkehrbaren Reaktionen ein. Es ist durch die gleiche Reaktionsgeschwindigkeit von Hin- und Rückreaktion gekennzeichnet ($v_H = v_R$).**

[1] dynamis (griech.) = Kraft

Prinzip von Le Chatelier – Braun

Im Gleichgewichtszustand bleiben die Konzentrationen der Ausgangsstoffe und Reaktionsprodukte unverändert, solange die Bedingungen gleichbleiben. Bei geänderten Bedingungen bildet sich ein neuer Gleichgewichtszustand aus, der sich vom vorhergehenden durch andere Reaktionsgeschwindigkeiten der Hin- und Rückreaktion und andere Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer unterscheidet. Man sagt kurz, die **Lage des Gleichgewichts** hat sich geändert. Die Beziehungen zwischen der Lage des chemischen Gleichgewichts und den Reaktionsbedingungen ergeben sich aus dem **Prinzip von Le Chatelier-Braun**. Es wurde in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts von dem französischen Physiker und Chemiker HENRY LOUIS LE CHATELIER (Abb. 50) und dem deutschen Physiker K. F. BRAUN erkannt.

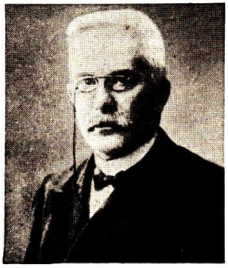


Abb. 50 Henry Louis Le Chatelier

▶ **Das Prinzip von Le Chatelier-Braun gilt für chemische Gleichgewichte. Es besagt, daß ein chemisches Gleichgewicht einer Veränderung der bestimmenden Reaktionsbedingungen ausweicht, in dem sich seine Lage verändert.**

Bei der Ammoniaksynthese ist die jeweilige Lage des Gleichgewichts durch die Reaktionsbedingungen Temperatur und Druck bestimmt. Das geht aus Tabelle 17 hervor, die Konzentrationsangaben zu mehreren Gleichgewichtslagen enthält. ①

Aus den Angaben in den waagerechten Reihen in Tabelle 17 geht hervor, daß die Lage des Gleichgewichts bei konstanter Temperatur durch Druckerhöhung in Richtung einer steigenden Ammoniakkonzentration verändert wird. Die Bildung des Ammoniaks wird also durch Druckerhöhung gefördert, die Zerlegung dagegen zurückgedrängt. Diese Gesetzmäßigkeit steht mit den Volumenverhältnissen bei der Hin- und Rückreaktion im Zusammenhang. Bei

Tabelle 17 Einfluß von Druck und Temperatur auf die Lage des chemischen Gleichgewichts bei der Ammoniaksynthese (Angabe der Konzentration in Vol.-%)

Druck in at	100		300		600		1000	
Temperatur in °C	$N_2; 3H_2$	NH_3	$N_2; 3H_2$	NH_3	$N_2; 3H_2$	NH_3	$N_2; 3H_2$	NH_3
200	18,46	81,54	10,06	89,94	4,63	95,37	1,71	98,29
300	47,96	52,04	29,04	70,96	15,79	84,21	7,47	92,53
400	74,88	25,12	53,00	47,00	34,80	65,20	20,18	79,82
500	89,39	10,61	73,56	26,44	57,85	42,15	42,53	57,47
600	95,48	4,52	86,23	13,77	76,90	23,10	68,57	31,43
700	97,82	2,18	92,72	7,28	87,40	12,60	87,13	12,87

① Wieviel verschiedene Reaktionsbedingungen beziehungsweise Gleichgewichtslagen sind in Tabelle 17 erfaßt?

② Unter welchen Druckbedingungen erhält man bei einer Temperatur von 500 °C eine hohe Konzentration von Ammoniak im Gleichgewicht? Werten Sie Abbildung 51 aus!

③ Zeichnen Sie unter Verwendung der Tabelle 17 das Diagramm für den Fall, daß bei konstanter Temperatur und variablem Druck eine hohe Konzentration von Ammoniak im Gleichgewicht vorliegt!

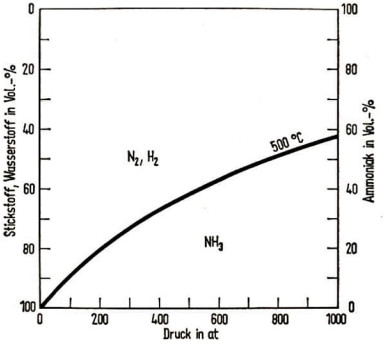


Abb. 51 Einfluß des Druckes auf das chemische Gleichgewicht

der Rückreaktion (Zerlegung des Ammoniaks) nimmt das Volumen zu, bei der Hinreaktion (Bildung des Ammoniaks) nimmt es ab. Erhöht man nun den Druck, so weicht das Gleichgewicht der Druckänderung aus. Es läuft dann die Reaktion verstärkt ab, die zur Volumenminderung führt. Druckerniedrigung begünstigt dagegen die Reaktion, bei der sich das Volumen erhöht (Abb. 51).
Die Beziehungen zwischen Druckänderung und Änderung der Lage des Gleichgewichts gelten für alle homogenen Gasreaktionen, die unter Volumenänderung ablaufen. ② ③

▶ **Druckerhöhung auf das chemische Gleichgewicht bei homogenen Gasreaktionen fördert solche Reaktionen, bei denen das Volumen abnimmt. Bei Druckerniedrigung wird die Reaktion gefördert, bei der das Volumen zunimmt.**

Die Angaben in den senkrechten Reihen von Tabelle 17 weisen aus, daß die Konzentration von Ammoniak im Gleichgewichtszustand bei konstantem Druck mit steigender Temperatur abnimmt. Niedrige Temperatur begünstigt also die Bildung von Ammoniak (↗ Versuch 23) und wirkt somit der Zerlegung entgegen. Die Veränderung der Lage des Gleichgewichts in Abhängigkeit von der Temperatur hängt mit der Reaktionswärme zusammen. Die

Rückreaktion (Zerlegung des Ammoniaks) ist eine endotherme Reaktion. Sie wird durch Wärmezufuhr stärker gefördert als die Hinreaktion. Bei Temperatursenkung wird dagegen die Geschwindigkeit der Hinreaktion (Bildung von Ammoniak), die unter Wärmeabgabe (exotherm) verläuft, nicht so stark gesenkt wie die Geschwindigkeit der Rückreaktion. ①

▶ **Temperatursenkung fördert bei homogenen Gleichgewichtsreaktionen die Entstehung der Reaktionsprodukte, die sich bei einer exothermen Reaktion bilden. Temperaturerhöhung erhöht die Konzentration der Reaktionsprodukte, die bei der endothermen Reaktion entstehen.**

Schließlich kann unter Zusammenfassung der bisher getrennt gekennzeichneten Zusammenhänge zwischen Druck oder Temperatur und Lage des Gleichgewichts für die Ammoniaksynthese festgestellt werden: Bei Energiezufuhr (Druck oder Temperaturerhöhung) verlagert sich das Gleichgewicht in Richtung der Reaktion, die unter Verbrauch der zugeführten Energie (unter Volumenabnahme oder unter Wärmeverbrauch) verläuft. Bei hohem Druck und niedriger Temperatur ist daher die Konzentration des Ammoniaks im Gleichgewichtszustand hoch (Abb. 52). ② ③ ④

Die Zeit bis zur Einstellung des chemischen Gleichgewichts kann bei der Ammoniaksynthese verkürzt werden. Durch Temperatursteigerung wird die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht und damit die Einstellzeit verkürzt. Außerdem wird bei der Ammoniaksynthese durch einen geeigneten Katalysator gesichert, daß sich das chemische Gleichgewicht möglichst rasch einstellt. Hin- und Rückreaktion werden durch den Katalysator gleichermaßen beschleunigt. Deshalb bleibt der Katalysator ohne Einfluß auf die Lage des Gleichgewichts.

Sofern sich die Temperaturerhöhung ungünstig auf die Lage des Gleichgewichts auswirkt, kann durch einen Katalysator erreicht werden, daß die Reaktion bei günstigen niedrigeren Temperaturen mit ausreichender Geschwindigkeit abläuft. Die Katalysatoren, die man in der Industrie einsetzt,

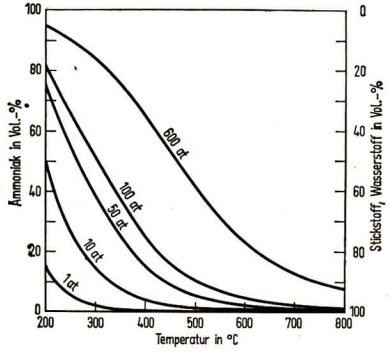


Abb. 52 Ammoniakausbeute in Abhängigkeit von Temperatur und Druck

① Zeichnen Sie ein Diagramm nach Art von Abbildung 51, aus dem die Lage des Gleichgewichts bei konstantem Druck von 300 at und variabler Temperatur hervorgeht! (↗ Tabelle 17)

② Unter welchen Reaktionsbedingungen ist im Gleichgewichtszustand verhältnismäßig wenig Ammoniak vorhanden? Werten Sie Abbildung 52 aus!

③ Zeichnen Sie das der Abbildung 52 entsprechende Diagramm, indem Sie auf der Abszisse den Druck auftragen! (↗ Tabelle 17)

④ Bei der Umsetzung von Kohlendioxid mit Kohlenstoff im abgeschlossenen Volumen stellt sich ein chemisches Gleichgewicht ein:

$CO_2 + C \rightleftarrows 2\,CO \qquad Q = +41{,}2$ kcal

Erläutern Sie den Einfluß der Temperatur auf die Lage des Gleichgewichts!

werden allerdings meist erst bei Temperaturen zwischen 400 °C und 600 °C wirksam.
Besonders wichtig sind Katalysatoren also für alle Reaktionen, bei denen eine Temperatursteigerung die Lage des Gleichgewichts ungünstig beeinflußt.

▶ **Katalysatoren können die Einstellung des chemischen Gleichgewichts beschleunigen, indem sie die Reaktionsgeschwindigkeit vergrößern. Sie beeinflussen aber nicht die Lage des chemischen Gleichgewichts.**

Technische Durchführung der Ammoniaksynthese 42

Bestimmung optimaler Reaktionsbedingungen

Ammoniak wird in der chemischen Industrie in großen Mengen hergestellt. Die Bedingungen für die großtechnische Ammoniaksynthese sind so gestaltet worden, daß möglichst viel Ammoniak in der Zeiteinheit erzeugt wird (optimale Ausbeute). Eine wichtige Voraussetzung für die ökonomisch bestmögliche Durchführung des Verfahrens und seine technische Gestaltung ist durch die theoretischen Grundlagen der Ammoniaksynthese gegeben. Die theoretischen Erkenntnisse lassen sich aber nicht ohne weiteres in die Produktionspraxis übertragen, sondern müssen auf ihre technisch mögliche Verwirklichung untersucht werden. Außerdem sind ökonomische Erwägungen, Fragen des Arbeitsschutzes, die Rohstoffsituation und andere Faktoren zu beachten. Aus den vielfältigen Möglichkeiten und Abhängigkeiten ergibt sich für die großtechnische Durchführung der Ammoniaksynthese ein bestmöglicher, optimaler Weg, für den die technischen Reaktionsbedingungen wesentlich sind.
Die theoretisch günstigsten Reaktionsbedingungen für die Ammoniaksynthese liegen bei hohem Druck und gleichzeitig niedriger Temperatur vor. Der Druck läßt sich aber wegen der wachsenden technischen Anforderungen an das Material der Reaktionsräume und Rohrleitungen sowie aus Gründen des Arbeitsschutzes nicht unbegrenzt steigern. Außerdem sind die Bau- und Betriebskosten für Hochdruckanlagen groß. Eine theoretisch günstige niedrige

Temperatur wäre nachteilig, weil sich dann in der Zeiteinheit nur ein verhältnismäßig geringer Prozentsatz Stickstoff und Wasserstoff zu Ammoniak umsetzen würde. Die theoretisch bestmöglichen Reaktionsbedingungen können also in der Industrie nicht voll realisiert werden. ① ②

Die Reaktionsgeschwindigkeit wird bei der Ammoniaksynthese durch einen festen Katalysator, in der Industrie auch **Kontakt** genannt, gesteigert. Der Katalysator besteht im wesentlichen aus Eisen(II, III)-oxid. Der Kontakt wirkt bei Temperaturen über 450 °C. Damit ist die Temperatur als Reaktionsbedingung für die technische Durchführung des Verfahrens festgelegt. Die Ausbeute an Ammoniak kann somit nur noch durch die andere Reaktionsbedingung, den Druck, beeinflußt werden. Er wird in technisch möglicher und ökonomisch vertretbarer Höhe gewählt. ③

Die Syntheseanlagen der Deutschen Demokratischen Republik im VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht" arbeiten nach dem Haber-Bosch-Verfahren bei Drücken von 200 ··· 300 at und durchschnittlichen Temperaturen von 500 °C. Es gibt andere Verfahren, die bei ähnlichen Temperaturen noch höhere Drücke, bis zu 1000 at, anwenden. ④

▶ **Die optimalen Reaktionsbedingungen (Druck, Temperatur) für die großtechnische Ammoniaksynthese tragen wesentlich zu einer bestmöglichen Ausbeute bei. Die optimale Ausbeute liegt unter der theoretisch günstigsten Ausbeute.**

Kreislaufprinzip

Das Synthesegas aus Stickstoff und Wasserstoff setzt sich am Katalysator nur zu etwa 17% zu Ammoniak um, weil die Verweilzeit am Kontakt kleiner ist als die Einstellzeit für das Gleichgewicht.

Eine günstige Ausbeute bei vollständigem Umsatz des Synthesegases wird durch die Anwendung des **Kreislaufprinzips** erreicht.

Nach der Reaktion am Katalysator trennt man aus dem Gasgemisch das Ammoniak durch Kühlung verflüssigt vom Stickstoff und Wasserstoff ab. Das nicht umgesetzte Synthesegas wird zusammen mit frischem Synthesegas abermals über den Kontakt geführt. Dieser Vorgang wiederholt sich, so daß ständig weiteres Synthesegas zu Ammoniak umgesetzt wird. Durch diesen Synthesegaskreislauf wird eine vollständige Ausnutzung der Ausgangsstoffe erreicht. (↗ Abb. 54, S. 94) ⑤ ⑥

Derartige Stoffkreisläufe werden auch bei anderen Gleichgewichtsreaktionen mit unvollständigem Stoffumsatz angewandt. Dadurch werden die ökonomisch nicht vertretbaren Verluste an Ausgangsstoffen vermieden.

▶ **Das Kreislaufprinzip wird in der Industrie bei Gleichgewichtsreaktionen angewendet. Man trennt die nicht umgesetzten Ausgangsstoffe vom Reaktionsprodukt ab und führt sie zusammen mit neuen Ausgangsstoffen erneut dem Reaktionsapparat zu.**

Ammoniak-Syntheseofen

In der chemischen Industrie wird das Synthesegas im Ammoniak-Syntheseofen zu Ammoniak umgesetzt. Durch Anlagen zum Kühlen und Abscheiden entfernt man das Ammoniak aus dem Reaktionsgemisch. Kompressoren erzeugen

① Belegen Sie diese Aussage durch Konzentrationsangaben! (↗ Tabelle 17)

② Erläutern Sie den Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Einstellzeit des chemischen Gleichgewichts!

③ Erläutern Sie mit Hilfe des Prinzips von Le Chatelier-Braun, daß man die Ausbeute an Ammoniak durch Anwendung von Druck steigern kann!

④ Wie hoch wäre etwa die Konzentration des Ammoniaks im Gleichgewichtszustand unter den Reaktionsbedingungen, die im VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht" angewendet werden?

⑤ Vergleichen Sie die theoretisch mögliche Ausbeute bei 300 at und 500 °C mit der praktischen Ausbeute bei der Reaktion! Erklären Sie den Unterschied!

⑥ Begründen Sie, warum mit dem Syntheserestgas nicht auch das Ammoniak wiederholt über den Katalysator geleitet wird! (Beachten Sie dabei den Zusammenhang zwischen Konzentration und Reaktionsgeschwindigkeit der Ausgangsstoffe!)

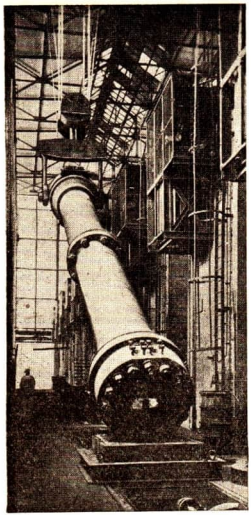
den notwendigen hohen Druck und fördern die Gase durch Rohrleitungen. Die umzusetzenden Mengen, die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Reaktionsteilnehmer, die Reaktionsbedingungen, die Reaktionsgeschwindigkeit und der eingesetzte Katalysator sowie die angewandte Arbeitsweise bestimmen entscheidend die Grundform im Bau des Reaktionsapparates.

Der **Ammoniak-Syntheseofen** (Abb. 53 und 54) ist meist 12 m hoch und hat einen Innenraumdurchmesser von 0,8 m. Wegen des gasförmigen Aggregatzustandes der Reaktionsteilnehmer ist er bis auf die Zu- und Ableitung allseitig geschlossen. Die Anwendung von Hochdruck erfordert einen starkwandigen Stahlmantel. Der Querschnitt des Ofens ist kreisförmig und stabilisiert den Ofen ebenfalls gegenüber dem angewendeten Druck.

Die katalytisch wirksame Fläche muß groß sein, weil der Gasstrom mit hoher Geschwindigkeit durch den Reaktionsapparat geführt wird und sich dabei eine relativ hohe Menge an Stickstoff und Wasserstoff umsetzen soll. Daher hat der Katalysator eine Korngröße von nur 3 ··· 6 mm und ist in längeren Schichten im Ofen angeordnet.

Damit die Temperatur konstant bleibt, ist der Reaktionsapparat im oberen Teil so gebaut, daß die freiwerdende Reaktionswärme ständig abgeleitet wird. Außerdem ist ein **Wärmeaustauscher** eingebaut. Bei der ersten Inbetriebnahme des Syntheseofens werden die Ausgangsstoffe zunächst auf die Temperatur von 450 °C erwärmt. Am Katalysator bildet sich Ammoniak. Durch die Reaktionswärme steigt die Temperatur am Kontakt an. Damit sich dadurch die Ausbeute an Ammoniak mit der Zeit nicht verringert, muß von den Kontaktschichten ständig Wärme abgeleitet werden. Das geschieht durch das Synthesegas, das neu in den Ofen eintritt. Es hat eine niedrigere Temperatur als das ammoniakhaltige Gasgemisch und wird zwischen Stahlmantel und Kontaktbehälter im Ofen von oben nach unten geführt. Heißes ammoniakhaltiges Gasgemisch und kälteres Synthesegas bewegen sich also im Ofen zunächst in der gleichen Richtung, im Gleichstrom.

Dabei nimmt das kalte Gas einen Teil der Wärme des heißen Gases auf. Dadurch wird zugleich der Stahlmantel vor hohen Temperaturen geschützt. Die Temperatur am Kontakt wird außerdem durch kaltes Synthesegas, das



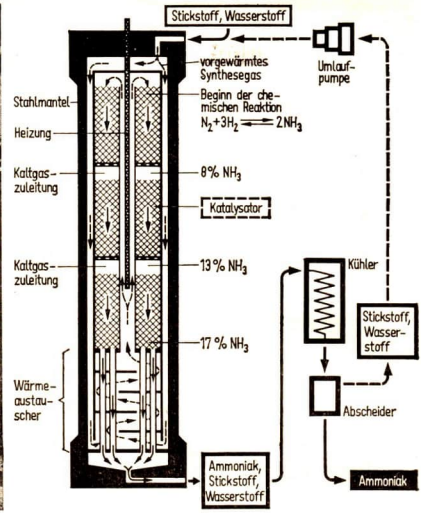


Abb. 53 Einbau eines Ammoniak-Syntheseofens im VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht"
Abb. 54 Ammoniak-Syntheseofen mit Kreislauf

man zwischen den einzelnen Kontaktschichten zuführt, im günstigen Bereich gehalten.

Über den **Wärmeaustauscher** verläßt das ammoniakhaltige Gasgemisch den Reaktionsapparat. Ihm strömt dieses Mal im Gegenstrom das kältere Synthesegas entgegen. Durch den Gegenstrom wird die Wirksamkeit des Wärmeaustausches erhöht. Die heißen Gase geben im Wärmeaustauscher Wärme ab, die kälteren nehmen diese Wärme auf. Wärmezuführung (Vorwärmen) und Wärmeabführung (Kühlen) sind also miteinander verbunden. Der Wärmeaustausch ist für die Wirtschaftlichkeit des großtechnischen Verfahrens wichtig, weil keine zusätzliche Energie zur Erwärmung des Synthesegases bis zur erforderlichen Temperatur gebraucht wird. ①

Die hohe Reaktionsgeschwindigkeit der Gasreaktion ermöglicht es, kontinuierlich im rohrförmigen Reaktionsapparat zu arbeiten. Das Synthesegas wird fortwährend in der erforderlichen Zusammensetzung unter Hochdruck dem Syntheseofen zugeführt. Ebenso erfolgt die Abführung des Reaktionsgemisches ohne Unterbrechung. Die Ammoniaksynthese in der Technik ist also ein **kontinuierliches** Verfahren. Die Reaktionsbedingungen werden von den Anlagen der Betriebs-Meß-, Steuerungs- und Regelungstechnik aus überwacht, um die maximale Ausbeute zu sichern. ②

① Verfolgen Sie in Abbildung 54 die Strömungsrichtung für kaltes Synthesegas und heißes Reaktionsgemisch! An welchen Stellen des Ofens wird das Gleichstromprinzip, an welchen das Gegenstromprinzip angewendet?

② Nennen Sie weitere kontinuierlich geführte Verfahren!

③ Wo wird in der Anlage zur Ammoniakerzeugung Wärme ausgetauscht? Welche Ziele werden jeweils mit dem Wärmeaustausch verfolgt?

④ Erläutern Sie das Kreislaufprinzip an Hand von Abbildung 54!

Das Gasgemisch, das den Syntheseofen verläßt, hat eine Temperatur von etwa 250 °C. Es muß bis unter die Siedetemperatur des Ammoniaks abgekühlt werden, um dann Stickstoff und Wasserstoff vom Ammoniak zu trennen. Als Kühlmittel dient Wasser und gegebenenfalls verdampfendes Ammoniak. Das kondensierte Ammoniak wird abgeschieden, das nicht umgesetzte Synthesegas wird wieder dem Reaktionsapparat zugeführt. ③ ④

▶ **Das Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch wird im Ammoniak-Syntheseofen bei etwa 500 °C und unter 200 ... 300 at an einem Eisenoxidkatalysator umgesetzt. Durch Anwendung des Kreislaufprinzips werden die Ausgangsstoffe vollständig ausgenutzt.**

Entwicklung der Ammoniaksynthese 43

Die wissenschaftlichen und technischen Grundlagen für die Ammoniaksynthese wurden im wesentlichen im ersten Jahrzehnt des 20. Jahrhunderts in Deutschland entwickelt. Noch um die Jahrhundertwende hielten viele Wissenschaftler die Synthese für unmöglich. Ausgehend von der kinetischen Gastheorie, den Untersuchungen von Le Chatelier über Gleichgewichte und weiteren grundlegenden wissenschaftlichen Erkenntnissen und Theorien wies der deutsche Chemiker Fritz Haber (Abb. 55) theoretisch und experimentell nach, daß sich Wasserstoff und Stickstoff unter bestimmten Bedingungen verbinden. Er untersuchte zunächst die Abhängigkeit der Lage des Gleichgewichts von der Temperatur und bei normalem Druck und erhielt nur eine unbedeutende Ausbeute an Ammoniak. Anschließend griff er praktische und theoretische Anregungen von Walter Nernst (1864 ··· 1943) auf, der unter anderem den Einfluß von Temperatur und Druck auf das Ammoniakgleichgewicht untersuchte, und entwickelte die wissenschaftlichen Grundlagen der Ammoniaksynthese und das Kreislaufprinzip. Er nutzte auch die Katalyseforschung und stellte Ammoniak erstmalig labortechnisch dar. Im Jahre 1908 reichte Haber seine Forschungsergebnisse zur Am-



Abb. 55 Fritz Haber

moniaksynthese als Patentschrift ein, die sich die Badische Anilin- und Sodafabrik (BASF) sofort sicherte.
Die BASF, ein Stammbetrieb des späteren IG-Farben-Konzerns, gehörte zu den führenden monopolkapitalistischen Chemiekonzernen, die an der Vorbereitung und Durchführung des 1. Weltkriegs maßgeblich beteiligt waren. In diesem Betrieb erarbeitete von 1908 bis 1913 vor allem Carl Bosch (1874 ··· 1940) die günstigsten Reaktionsbedingungen für das technische Verfahren und die Konstruktion des Ammoniak-Syntheseofens.
Alwin Mittasch (1869 ··· 1950) entwickelte zur gleichen Zeit die Katalysatoren für die technische Synthese. 1913 wurde in Oppau bei Ludwigshafen eine noch verhältnismäßig kleine Anlage zur Ammoniaksynthese in Betrieb genommen.

In den ersten Jahren des 1. Weltkriegs, als die Vorräte an importierten, in der Natur vorkommenden Stickstoffverbindungen für die Sprengstoffherstellung zu Ende gingen, interessierte sich der deutsche Imperialismus zunehmend für die Ammoniaksynthese. Die BASF erhielt Anfang 1916 den Auftrag für den Bau eines großen Ammoniakwerks. Die deutschen Imperialisten und Militaristen versprachen sich davon einen wesentlichen Beitrag, um ihre militärische Niederlage zu vermeiden.

Die herrschenden Kräfte, unter denen die Ammoniaksynthese entwickelt und erstmalig großtechnisch durchgeführt wurde, stellten diese bedeutende wissenschaftliche Leistung in den Dienst des Krieges. Auch Haber und Bosch, ein führender Vertreter des IG-Farben-Konzerns, setzten sich bewußt für die

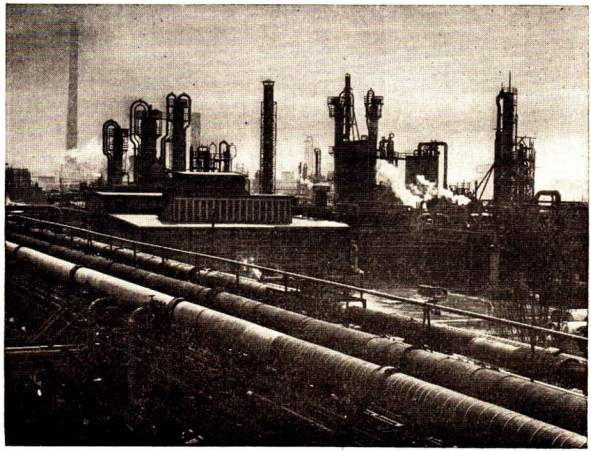


Abb. 56 Teilansicht des VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht"

① Erläutern Sie, warum die Ergebnisse der wissenschaftlichen Arbeiten von Haber und Bosch zur Ammoniaksynthese erst unter sozialistischen Produktionsverhältnissen voll zum Nutzen des gesamten Volkes wirksam werden!

② Informieren Sie sich über den Verlauf und die Ergebnisse der ruhmreichen Kämpfe der deutschen Arbeiterklasse im Jahre 1921!

③ Berechnen Sie die prozentuale Steigerung der Ammoniakproduktion von 1950 ··· 1965! Veranschaulichen Sie den ständigen Zuwachs der Produktion von Ammoniak in einem Diagramm! (↗ Chemie in Übersichten, S. 123)

Nutzung von chemischen Erzeugnissen für imperialistische Kriegszwecke ein. Sie wurden selbst als Nobelpreisträger der politisch-wissenschaftlichen Verantwortung des Wissenschaftlers im 20. Jahrhundert nicht gerecht.

Aus der Geschichte des größten Produktionsbetriebs unserer Republik, des **VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht"** (Abb. 56), geht die Beziehung zwischen den herrschenden gesellschaftlichen Kräften und der Nutzung wissenschaftlicher Erkenntnisse hervor. Diese Geschichte ist zugleich ein Beispiel für den Kampf der Arbeiterklasse um die Anwendung wissenschaftlicher Leistungen für die Interessen des gesamten Volkes. ① ② ③

Wichtige Daten aus der Geschichte dieses Betriebes sind in der folgenden Zeittafel zusammengestellt.

1916/17 Aufbau der Ammoniakfabrik der Leuna-Werke. Produktion von Ammoniak auf der Rohstoffgrundlage Kohle, Wasser und Luft. Ammoniak wird ausschließlich zur Sprengstoffherstellung verwendet.
Streik der Leuna-Arbeiter gegen den Krieg.
Versammlung von 16000 Arbeitern aus Anlaß der Großen Sozialistischen Oktoberrevolution.

1919 Ammoniak wird zur Herstellung des Stickstoffdüngemittels Ammonsulfat eingesetzt.

1921 Märzkämpfe der mitteldeutschen Arbeiter. Generalstreik der Leuna-Arbeiter gegen wiedererstarkende reaktionäre Kräfte und bewaffneter Kampf gegen starke Polizei- und Reichswehrtruppen.

1925 Gründung des IG-Farben-Konzerns. Leuna-Werke werden IG-Betrieb.

1927 Aufnahme der Produktion von Kraftstoffen. Erkenntnisse aus der Hochdrucksynthese von Ammoniak werden dabei angewendet.

1937 Düngemittelproduktion sinkt ständig, Verwendung des Ammoniaks für Kriegszwecke steigt. Kraftstoffe und weitere Produkte werden zur Vorbereitung und Durchführung des 2. Weltkrieges produziert.

1942/44 Widerstandsgruppen kämpfen verstärkt gegen Faschismus und Krieg.

1944/45 Werksanlagen sind durch 22 anglo-amerikanische Luftangriffe zu 80% zerstört.

1945 Am 17. Juli 1945 zieht die Sowjetarmee in Leuna ein.

1945/50 Wiederaufbau und Aufnahme der Produktion des Werkes unter sowjetischer Leitung. Bis Ende 1945 wurden bereits etwa 10000 t Ammonsulfat erzeugt. Die Ammoniakproduktion erreicht 1950 Vorkriegsstand.

1954 Die Regierung der UdSSR übergibt den Betrieb den Bürgern der Deutschen Demokratischen Republik als Eigentum. Seitdem VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht".

1958 Erste deutsche Chemiekonferenz im VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht". Sie stellt die Entwicklung der chemischen Industrie der DDR in den Mittelpunkt unserer Volkswirtschaft. Der Betrieb sichert in den nächsten Jahren mit seinen rund 400 Erzeugnissen zunehmend den weiteren Aufbau des Sozialismus. Die Produktion von Ammoniak und Stickstoffdüngemitteln steigt ständig an.

1966 Die erste Ausbaustufe des neuen Werkteils Leuna II erzeugt Ausgangsstoffe für die Herstellung von Plasten und Chemiefasern. Vorbereitung zur Produktion von Ammoniak auf der Rohstoffgrundlage Erdöl, Wasser und Luft.

Die rasche Steigerung der Ammoniakproduktion in der Deutschen Demokratischen Republik ist wichtig für die weitere Entwicklung der Produktion von Stickstoffdüngemitteln, von Dederon, bestimmten Plasten und zahlreichen anderen Erzeugnissen unserer chemischen Industrie. Durch den Bau und den Betrieb der Erdölleitung „Freundschaft" ist es uns möglich geworden, den Wasserstoff für die Ammoniakproduktion aus sowjetischem Erdöl zu erzeugen. Der Wechsel in der Rohstoffgrundlage von der Kohle zum Erdöl ist ökonomisch vorteilhaft und entspricht der Entwicklung im Weltmaßstab. Nach dem VI. Parteitag der Sozialistischen Einheitspartei Deutschlands im Jahre 1963 wurden weitere wichtige Maßnahmen zur Entwicklung unserer chemischen Industrie durchgeführt. Der neuerbaute VEB Erdölverarbeitungswerk Schwedt nahm die Produktion auf. Dieser Betrieb verfügt auch über Anlagen für die Ammoniak- und Stickstoffdüngemittelproduktion.

Oxide des Stickstoffs 44

24 ▼ *Vorsicht!* Trockenes Ammoniak und Luft werden über einen erhitzten Katalysator (Platinasbest, Kobalt(II, IV)-oxid) gesaugt. Das gasförmige Reaktionsprodukt leitet man anschließend zusammen mit Luft in eine Kugelvorlage und weiter in wenig Wasser (Abb. 57). Die Lösung im Reagenzglas wird mit Lackmuspapier geprüft. ① ② ③

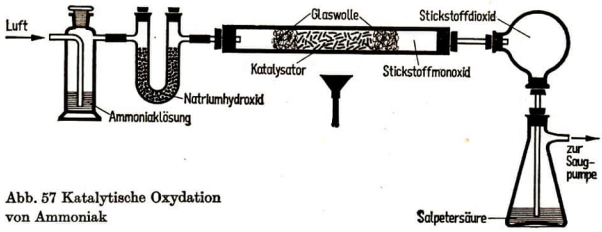


Abb. 57 Katalytische Oxydation von Ammoniak

25 ▼ Stickstoffdioxid, das in ein Reagenzglas eingeschmolzen ist, wird stark abgekühlt und anschließend wieder erwärmt. ④

Vom Stickstoff sind mehrere Oxide bekannt, in denen dieser meist eine andere Oxydationszahl und eine andere stöchiometrische Wertigkeit gegenüber Sauerstoff besitzt (Tab. 18). ⑤

① Welche Farbe hat das Stickstoffmonoxid im Verbrennungsrohr vom Versuch 24, welche Farbe hat das Stickstoffdioxid in der Kugelvorlage?
Welche Reaktion zeigt das Lackmuspapier bei Versuch 24 an?

② Welche Reaktionen laufen bei Versuch 24 ab? Ordnen Sie diese Reaktionen den entsprechenden Teilen der Versuchsapparatur zu!

③ Weshalb entsteht nicht sofort Stickstoffdioxid?

④ Geben Sie die Farbänderung bei Versuch 25 an und erklären Sie den Farbumschlag!

⑤ Berechnen Sie die prozentualen Anteile des Stickstoffs an der Zusammensetzung der Stickstoffoxide! Ordnen Sie die Stickstoffoxide nach dem Stickstoffgehalt! (↗ Tabelle 18; ↗ Chemie in Übersichten, S. 25)

⑥ Kennzeichnen Sie die Umsetzung von Ammoniak mit Sauerstoff zu Stickstoff und Wasser als Redoxreaktion. Stellen Sie dazu die chemische Gleichung auf!

⑦ Kennzeichnen Sie die katalytische Oxydation von Ammoniak und die Oxydation von Stickstoffmonoxid zu Stickstoffdioxid als Redoxreaktionen, indem Sie die Oxydationszahlen angeben!

Tabelle 18 Einige Oxide des Stickstoffs

Name	Formel	Oxydationszahl des Stickstoffs	Stöchiometrische Wertigkeit des Stickstoffs gegenüber Sauerstoff
Stickstoffmonoxid	NO	+2	II
Stickstoffdioxid	NO_2	+4	IV
Distickstofftetroxid	N_2O_4	+4	IV
Distickstoffpentoxid	N_2O_5	+5	V

Die beiden wichtigsten Stickstoffoxide sind das Stickstoffmonoxid und das Stickstoffdioxid. **Stickstoffmonoxid** entsteht bei der Reaktion von Stickstoff mit Sauerstoff im elektrischen Lichtbogen. Technisch bedeutender ist die Herstellung aus Ammoniak und Sauerstoff. Ammoniak setzt sich mit reinem Sauerstoff zu Stickstoff und Wasser um, bei Anwendung eines Katalysators wird der Stickstoff des Ammoniaks jedoch bis zum Stickstoffmonoxid oxydiert: Man bezeichnet diesen Vorgang als **katalytische Oxydation des Ammoniaks:** (Versuch 24). ⑥ ⑦

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

Stickstoffmonoxid ist bei Raumtemperatur ein farbloses, giftiges Gas. Es löst sich nur wenig in Wasser und setzt sich mit Sauerstoff bei Temperaturen unter 200 °C sofort und nahezu vollständig zu Stickstoffdioxid um: ⑦

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

Stickstoffdioxid ist gasförmig (Siedetemperatur +22,4 °C), besitzt stechenden Geruch, rotbraune Farbe und ist ebenfalls sehr giftig.

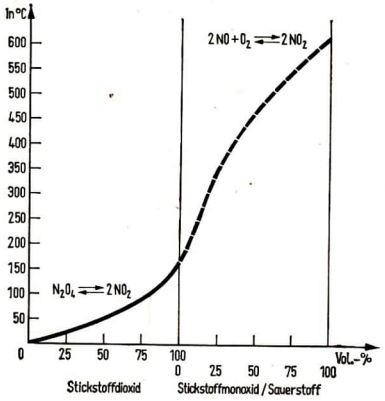


Abb. 58
Chemische Gleichgewichte einiger Stickstoffoxide

Die meisten Stickstoffoxide dürfen nicht eingeatmet werden, da sie die Atemorgane, besonders die Lungen, verätzen und das Nervensystem schädigen.

▶ **Vorsicht beim Arbeiten mit den Oxiden des Stickstoffs! Sie sind starke Atemgifte!**

Die Lage des chemischen Gleichgewichts für die Umsetzung von Stickstoffmonoxid mit Sauerstoff ist temperaturabhängig (Abb. 58). Bei etwa 200 °C bildet sich bevorzugt Stickstoffdioxid, bei 650 °C ist dagegen Stickstoffdioxid fast vollständig zerfallen. ①
Die beiden miteinander im Gleichgewicht befindlichen Oxide des Stickstoffs werden als **nitrose Gase** bezeichnet.
Das Stickstoffdioxid steht bei Temperaturen zwischen 0 °C und 150 °C im Gleichgewicht mit farblosem Distickstofftetroxid (Versuch 25; Abb. 58). ②

$$2\,NO_2 \rightleftarrows N_2O_4 \qquad Q = -15\ \text{kcal}$$

Stickstoffdioxid ist ein starkes Oxydationsmittel. Es setzt sich mit Wasser zu Salpetersäure HNO_3 und Stickstoffmonoxid um. Bei Anwesenheit von Sauerstoff entsteht bei der Reaktion nur Salpetersäure: ③

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

Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid sind wichtige Zwischenprodukte bei der technischen Herstellung von Salpetersäure. ④

▶ **Ammoniak reagiert mit Sauerstoff bei Anwesenheit eines Katalysators zu Stickstoffmonoxid und Wasser. Stickstoffmonoxid verbindet sich mit Sauerstoff zu Stickstoffdioxid. Bei der Reaktion von Stickstoffdioxid mit Wasser und weiterem Sauerstoff entsteht Salpetersäure.**

① Erläutern Sie die Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichts $2\,NO + O_2 \rightleftarrows 2\,NO_2$ mit Hilfe des Prinzips von Le Chatelier-Braun!

② Liegt beim Gleichgewicht $2\,NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$ eine Redoxreaktion vor?

③ Kennzeichnen Sie die Reaktion von Stickstoffdioxid, Sauerstoff und Wasser zu Salpetersäure als Redoxreaktion, indem Sie die Oxydationszahlen angeben!

④ Stellen Sie die chemischen Gleichungen für die Herstellung der Salpetersäure, ausgehend von der katalytischen Oxydation des Ammoniak, zusammen. In welchen Oxydationszahlen tritt Stickstoff jeweils auf?

⑤ 100 g Wasser lösen bei 20 °C 37,2 g Ammoniumchlorid beziehungsweise 76,3 g Ammoniumsulfat. Geben Sie die Konzentration der Lösungen in Masseprozenten an!

⑥ Wie hoch ist der Prozentgehalt einer Natriumhydroxidlösung, wenn nach dem Eindampfen von 25 ml dieser Lösung 1 g Natriumhydroxid zurückbleibt?

⑦ Wieviel Gramm Natriumkarbonat enthalten 50 g einer 20%igen Lösung?

⑧ Wieviel Gramm Chlorwasserstoff sind in 20 g 30%iger Salzsäure enthalten? Berechnen Sie anschließend das Volumen, das diese Masse Chlorwasserstoff (im Normzustand) einnimmt!

Masseprozent als Konzentrationsmaß 45

26

Eine 10%ige Natriumhydroxidlösung ist herzustellen. Es werden 250 g der Lösung benötigt.

Die Konzentration von Lösungen gibt man häufig in **Masseprozenten (Masse-%)**, kurz Prozente genannt, an. Darunter wird die Masse des gelösten Stoffes in Gramm verstanden, die in 100 g der gesamten Lösung enthalten ist. 100 g 10%ige Natriumchloridlösung bestehen demnach aus 10 g Natriumchlorid und 90 g Wasser. ⑤

$$c\ \text{Masse-\%} = \frac{a\ \text{g gelöster Stoff}}{b\ \text{g Lösung}} \cdot 100$$

In chemischen Laboratorien muß häufig die Masse der Substanz berechnet werden, die in einer Lösung enthalten ist. Oft ist auch der Prozentgehalt einer Lösung aus der gegebenen Masse gelöster Substanz und Lösung zu berechnen. Solche Aufgaben werden mit Hilfe von Proportionen gelöst, die auf Grund der obengenannten Beziehung aufgestellt werden.
Zur Herstellung einer Lösung bestimmten Prozentgehalts wird die benötigte Menge Substanz abgewogen. Da bei Raumtemperatur 1 g Wasser etwa 1 ml Wasser entspricht, läßt sich die erforderliche Masse Wasser allein mit Hilfe eines Meßgefäßes bereitstellen. Wenn besonders hohe Genauigkeit verlangt wird, ist die Dichte des Wassers unter den jeweiligen Bedingungen zu berücksichtigen. Nachdem die erforderlichen Massen an zu lösender Substanz und Wasser bestimmt worden sind, werden beide zusammengegeben (Versuch 26). ⑥⑦⑧

Die **Salpetersäure HNO_3** gehört zu den starken sauerstoffhaltigen Säuren. Ihr Anhydrid ist das Distickstoffpentoxid N_2O_5. Stickstoff hat im Distickstoffpentoxid und in der Salpetersäure die Oxydationszahl +5 und seine maximale stöchiometrische Wertigkeit gegenüber Sauerstoff. Wie die Moleküle der anderen anorganischen Säuren dissoziieren auch die Moleküle der Salpetersäure in wäßriger Lösung in freibewegliche positiv geladene Wasserstoff-Ionen und negativ geladene Säurerest-Ionen. Die Säurerest-Ionen der Salpetersäure heißen **Nitrat-Ionen NO_3^-**.

$$HNO_3 \rightleftarrows H^+ + NO_3^-$$

Die Lage dieses Gleichgewichts ist von der Konzentration der Salpetersäure bestimmt. Bei hoher Konzentration sind auch undissoziierte Moleküle vorhanden, dagegen liegen in der sehr verdünnten Säure praktisch nur Wasserstoff- und Nitrat-Ionen vor.

Die Eigenschaften der Salpetersäure sind konzentrationsabhängig. **Verdünnte Salpetersäure** enthält bis zu 25% HNO_3, die Konzentration der handelsüblichen verdünnten Salpetersäure, liegt bei 12,5 Masse-%. Die **konzentrierte Salpetersäure** ist mehr als 25%ig. ① ② ③

Bei Konzentrationen über 15 Masse-% gehört die Salpetersäure zu den Giften der Abteilung 3.

▶ **Salpetersäure HNO_3 dissoziiert in einfach positiv geladene Wasserstoff-Ionen H^+ und einfach negativ geladene Nitrat-Ionen NO_3^-. Man unterscheidet nach der Konzentration konzentrierte und verdünnte Salpetersäure.**

Eigenschaften der konzentrierten Salpetersäure

27 ▼ *Vorsicht!* Rote rauchende Salpetersäure wird nach dem Öffnen der Vorratsflasche unter dem Abzug beobachtet.

28 ▼ *Vorsicht!* In einem Gasentwickler mit Druckausgleich wirkt konzentrierte Salpetersäure mit mittlerem Prozentgehalt auf Kupferspäne ein. Die gasförmigen Reaktionsprodukte werden pneumatisch aufgefangen (Abb. 59). Das Stickstoffmonoxid im Standzylinder läßt man unter dem Abzug in die Luft entweichen. ④

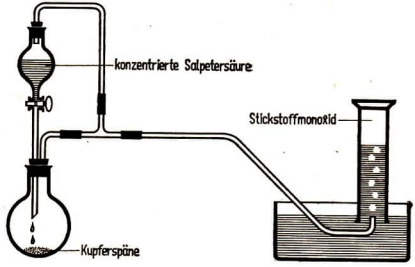


Abb. 59 Konzentrierte Salpetersäure oxydiert Kupfer

① Geben Sie die chemische Gleichung für die Bildung der Salpetersäure an, indem Sie vom Säureanhydrid ausgehen!

② Bezeichnen Sie die Ionen, die in folgenden verdünnten Säuren vorliegen: Kohlensäure, Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure!

③ Ermitteln Sie die Oxydationszahl des Stickstoffs im Nitrat-Ion!

④ Erklären Sie, weshalb im Rundkolben des Gasentwicklers von Versuch 28 bei Beginn der Reaktion rotbraune Gase entstehen, nach einiger Zeit jedoch die Farbe verblaßt! Welche Reaktion zeigt Lackmuspapier an, daß man in die Sperrflüssigkeit des Standzylinders bringt? Welche Verbindung ist in diesem Wasser gelöst?
Wie kann man erkennen, daß im Standzylinder Stickstoffmonoxid enthalten ist?

⑤ Kennzeichnen Sie die Reaktion von konzentrierter Salpetersäure mit Holzkohle als Redoxreaktion!
Erklären Sie, weshalb bei dieser Reaktion Stickstoffdioxid beobachtet wird!

⑥ Geben Sie die Oxydationszahlen des Stickstoffs beim Zerfall der konzentrierten Salpetersäure an!

⑦ Geben Sie den Redoxvorgang bei der Reaktion von konzentrierter Salpetersäure mit Schwefel an! Schwefel wird zu Schwefeldioxid oxydiert.

29

▼ *Vorsicht!* In 2 ml konzentrierte Salpetersäure wird ein Stück glimmende Holzkohle gegeben. ⑤

Konzentrierte Salpetersäure wirkt stark ätzend und hinterläßt auf der Haut gelbe Flecke. Noch gefährlicher ist die rote rauchende Salpetersäure. Textilgewebe aus tierischen Fasern, wie Wolle und Naturseide, werden von konzentrierter Salpetersäure zerstört.

▶ **Vorsicht beim Arbeiten mit konzentrierter Salpetersäure! Sie wirkt stark ätzend.**

Reine konzentrierte Salpetersäure ist eine farblose Flüssigkeit. Bei Lichteinwirkung und Raumtemperatur zerfällt sie zu einem geringen Teil in Stickstoffdioxid, Sauerstoff und Wasser ⑥:

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

Das Stickstoffdioxid löst sich in der Salpetersäure, die dadurch gelb, bei großer Konzentration rotbraun gefärbt ist (Versuch 27).
Konzentrierte Salpetersäure ist ein kräftiges Oxydationsmittel. Ihre Oxydationswirkung nimmt mit steigender Konzentration zu. Sie oxydiert zum Beispiel das Nichtmetall Kohlenstoff und wird dabei reduziert (Versuch 29) ⑤ ⑦:

$$4\,HNO_3 + 3\,C \rightarrow 3\,CO_2 + 4\,NO + 2\,H_2O$$

Sie kann sogar leicht entflammbare Stoffe, wie Stroh und Holzwolle, entzünden. Wegen der Feuergefährlichkeit müssen Flaschen mit Salpetersäure beim Transport durch Glaswolle geschützt werden.
Konzentrierte Salpetersäure reagiert mit Metallen, ausgenommen sind im

wesentlichen Gold, Platin, Rhodium und Ruthenium. Dabei entstehen **Nitrate**, die Salze der Salpetersäure. Diese Salzbildung unterscheidet sich von den Umsetzungen der Metalle mit verdünnten Säuren unter anderem dadurch, daß kein Wasserstoff entsteht. Er liegt im Reaktionsprodukt Wasser chemisch gebunden vor. Bei der Reaktion mit hochkonzentrierter Salpetersäure entsteht außerdem Stickstoffdioxid; bei der Umsetzung von Salpetersäure mittleren Prozentgehalts wird meist Stickstoffmonoxid frei, zum Beispiel (Versuch 28):

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

Es entsteht eine blaue Lösung, die Kupfer(II)-nitrat $Cu(NO_3)_2$ enthält. Bei Zutritt von Sauerstoff verbindet sich das Stickstoffmonoxid zu Stickstoffdioxid. ① ② ③

▶ **Konzentrierte Salpetersäure wirkt auf die meisten Metalle und einige Nichtmetalle als Oxydationsmittel ein. Dabei ändert sich die Oxydationszahl des Stickstoffs in den entstehenden Verbindungen. Bei der Reaktion mit Metallen entstehen Nitrate, Oxide des Stickstoffs und Wasser. Nitrate sind die Salze der Salpetersäure.**

Eigenschaften der verdünnten Salpetersäure

30 ▼ Verdünnte Salpetersäure wirkt auf Proben von Zink, Kupfer, Zinkoxid und Kupfer(II)-oxid in Reagenzgläsern ein. ④ ⑤

31 ▼ 2 ml verdünnte Natriumhydroxidlösung werden mit verdünnter Salpetersäure tropfenweise neutralisiert. Als Indikator dient Phenolphthaleinlösung. ④

32 ▼ Auf verdünnte Salpetersäure wird Ammoniak bis zur neutralen Reaktion geleitet. Lackmuslösung dient dabei als Indikator. ④ ⑥

Verdünnte Salpetersäure ist im reinen Zustand eine farblose Flüssigkeit. Sie gehört zu den stärksten Säuren und weist die charakteristischen Reaktionen aller verdünnten Säuren auf. Mit unedlen Metallen setzt sie sich zu Nitraten und Wasserstoff um (Versuch 30), zum Beispiel mit Magnesium zu Magnesiumnitrat $Mg(NO_3)_2$:

$$\overset{0}{Mg} + 2\,H^+ + 2\,\overset{+5}{NO_3^-} \rightarrow \overset{+2}{Mg^{2+}} + 2\,\overset{+5}{NO_3^-} + \overset{0}{H_2}\uparrow$$

$$Mg + 2\,H^+ \rightarrow Mg^{2+} + H_2\uparrow$$

Dabei wird das Metall oxydiert, und die Wasserstoff-Ionen der verdünnten Salpetersäure werden reduziert. Die Oxydationszahl des Stickstoffs ändert sich hierbei nicht.

Die Reaktionen der verdünnten Salpetersäure mit Metalloxiden und Metallhydroxiden sowie Ammoniak sind keine Redoxreaktionen. Bei ihnen entstehen ebenfalls Nitrate (Versuche 30 ··· 32). ④ ⑦

▶ **Verdünnte Salpetersäure bildet mit unedlen Metallen, Ammoniak, Metalloxiden und Metallhydroxiden Nitrate. Bei diesen Reaktionen bleibt die Oxydationszahl des Stickstoffs gleich.**

① Wieviel Gramm 96%ige Salpetersäure werden bei der Reaktion mit 2 g Kupfer umgesetzt? Stellen Sie zunächst die chemische Gleichung auf! (↗ Chemie in Übersichten, S. 25, 26)

② Entwickeln Sie die chemische Gleichung für die Reaktion von Salpetersäure mit Zink! Wieviel Gramm 30%iger Salpetersäure werden zur Umsetzung von 0,5 g Zink zu Zinknitrat benötigt?

③ Nennen Sie Beispiele für Redoxreaktionen, bei denen die Oxydationszahl des Stickstoffs in der konzentrierten Salpetersäure a) um 3 und b) um 1 abnimmt!

④ Geben Sie Namen und Formeln der Stoffe an, die beim Eindampfen der Lösungen aus den Versuchen 30 ··· 32 im Reagenzglas zurückbleiben!

⑤ Wieviel Gramm reine Salpetersäure sind erforderlich, um a) 3,25 g Zink und b) 4,05 g Zinkoxid restlos zu Zinknitrat umzusetzen? Gehen Sie von den Gleichungen für die Reaktion mit verdünnter Salpetersäure aus! Wieviel Milliliter Wasserstoff (im Normzustand) entstehen bei der quantitativen Umsetzung der Salpetersäure mit 3,25 g Zink? Geben Sie die Konzentration der verwendeten Salpetersäure in Masse-% an, wenn genau 100 g verdünnte Salpetersäure umgesetzt werden!

⑥ Verdünnte Salpetersäure, die 12,6 g HNO_3 enthält, soll mit Ammoniak restlos zu Ammoniumnitrat umgesetzt werden. Wieviel Liter gasförmiges Ammoniak (im Normzustand) sind nötig?

⑦ Vergleichen Sie die Umsetzungen der konzentrierten und der verdünnten Salpetersäure mit Metallen! Welche Unterschiede und welche Gemeinsamkeiten stellen Sie fest?

Verwendung der Salpetersäure

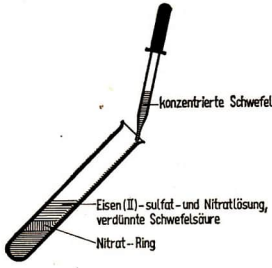
Salpetersäure wird in der Deutschen Demokratischen Republik großtechnisch im VEB Elektrochemisches Kombinat Bitterfeld und im VEB Farbenfabrik Wolfen erzeugt. Sie gehört zu den Grundchemikalien und damit zu den bedeutendsten Ausgangsstoffen für die Erzeugung zahlreicher Produkte der chemischen Industrie. Ein großer Teil der produzierten Salpetersäure mittlerer Konzentration wird zu nitrathaltigen Düngemitteln (↗ S. 107) weiterverarbeitet. Sie ist Ausgangsstoff in der Farbstoff-, Plast- und Sprengstofferzeugung.
Da sich Salpetersäure mit Silber, nicht aber mit Gold umsetzt, wird sie zum Trennen beider Edelmetalle benutzt. Rauchende Salpetersäure setzt man als Oxydationsmittel in Raketentriebwerken ein.

Nitrate 47

Eigenschaften

33 ▼ Je 5 g Kaliumnitrat, Kalziumnitrat und Ammoniumnitrat werden in je 30 ml Wasser gelöst.

34 ▼ Eine Spatelspitze Natrium- und Kaliumnitrat werden in je einem Reagenzglas erhitzt. Das entweichende Gas wird durch die Spanprobe geprüft.



Vorsicht! Zu etwa je 2 ml verdünnter Salpetersäure, Natriumchloridlösung und Natriumnitratlösung in Reagenzgläsern werden je 2 ml einer gesättigten Eisen(II)-sulfatlösung gegeben. Es ist mit verdünnter Schwefelsäure anzusäuern. Die Lösungen werden mit 1 ml konzentrierter Schwefelsäure unterschichtet (Abb. 60).

Abb. 60 Nitratnachweis

Die Salze der Salpetersäure, die Nitrate, sind in Wasser meist leichtlöslich. Sie dissoziieren in Kationen und die Nitrat-Ionen (Versuch 33).
Das Nitrat-Ion läßt sich nicht durch Fällungsreaktionen, wohl aber durch Reaktionen nachweisen, bei denen eine Farbänderung auftritt. Eine solche **Farbreaktion** läuft ab, wenn Nitrat-Ionen und Eisen(II)-Ionen bei Anwesenheit von konzentrierter Schwefelsäure miteinander reagieren. Die Nitrat-Ionen werden dabei zu Stickstoffmonoxid reduziert und Eisen(II)-Ionen werden zu Eisen(III)-Ionen oxydiert. Es entsteht dann eine Verbindung aus Stickstoffmonoxid, Eisen(II)-Ionen und Sulfat-Ionen. Sie hat violette bis braune Farbe (Versuch 35). ①
Nitrate zersetzen sich beim Erhitzen. Die Nitrate von Elementen der I. Hauptgruppe des Periodensystems schmelzen beim Erwärmen und zersetzen sich in Sauerstoff und salzartige Rückstände, die **Nitrite** (Versuch 34). Nitrite sind die Salze der salpetrigen Säure.
Bei der Hitzespaltung des Natriumnitrats entsteht Natriumnitrit $NaNO_2$ und Sauerstoff: ② ③ ④

$$2\ NaNO_3 \xrightarrow{> 300\ °C} 2\ NaNO_2 + O_2\uparrow$$

Nitrate, die Schwermetalle enthalten, werden beim Erhitzen weitergehend in Sauerstoff, die entsprechenden Metalloxide und Stickstoffdioxid gespalten, zum Beispiel ⑤:

$$2\ Hg(NO_3)_2 \rightarrow 2\ HgO + 4\ NO_2 + O_2\uparrow$$

Die Nitrate sind ebenso wie die Salpetersäure starke Oxydationsmittel. Die Oxydationswirkung erfolgt aber erst beim Erhitzen, weil sie dann Sauerstoff abgeben.

Nitrate dissoziieren in wäßriger Lösung in Kationen und einfach negativ geladene Nitrat-Ionen. Beim Erhitzen werden sie unter Abgabe von Sauerstoff zersetzt und als Oxydationsmittel wirksam.

Verwendung

Die Nitrate sind in der Landwirtschaft wichtige Düngemittel. Sie enthalten den Pflanzennährstoff Stickstoff, der den meisten Kulturpflanzen durch die

① Weshalb kann man Nitrat-Ionen nicht ähnlich wie Chlorid-Ionen durch Fällungsreaktionen nachweisen?

② Geben Sie die chemische Gleichung für die Zersetzung von Kaliumnitrat bei Wärmeeinwirkung an! Welche Oxydationszahlen ändern sich?

③ Berechnen Sie, wieviel Milliliter Sauerstoff (im Normzustand) bei der Hitzespaltung von 20,2 g Kaliumnitrat entstehen!

④ Wieviel Gramm Kaliumnitrat sind nötig, um 1 l Sauerstoff (im Normzustand) zu erzeugen?

⑤ Stellen Sie die chemische Gleichung für die Hitzespaltung von Blei(II)-nitrat auf! Berechnen Sie, wieviel Milliliter Sauerstoff (im Normzustand) bei der thermischen Zersetzung von 13,24 g Blei(II)-nitrat entstehen!

⑥ Im Düngungsplan einer LPG ist vorgesehen, die Winterzwischenfrucht auf einem 12 ha großen Acker mit 30 kg Stickstoff je Hektar zu düngen. Als Düngemittel soll Kalkammonsalpeter dienen. Wieviel Tonnen Kalkammonsalpeter muß die LPG einkaufen?

⑦ Geben Sie das Verhältnis an, in dem sich die Produktion von Ammonsulfat zu Kalkammonsalpeter 1950 und 1965 befand! (↗ Chemie in Übersichten, S. 122, 123)

Düngung zugeführt werden muß. Richtig angewendet wirken sich die Stickstoffdüngemittel sehr günstig auf das Pflanzenwachstum aus und tragen zur Ertragssteigerung und zur guten Qualität der Erzeugnisse wesentlich bei. Die nitrathaltigen Düngemittel (Tab. 19) bilden den Hauptanteil an den Stickstoffdüngemitteln, die in unserer Republik produziert werden. Betriebe, die Stickstoffdüngemittel erzeugen, sind der VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht" und der VEB Farbenfabrik Wolfen. Im Jahre 1966 nahm eine neuerbaute Anlage im VEB Erdölverarbeitungswerk Schwedt die Produktion von Kalkammonsalpeter auf. ⑥ ⑦

Tabelle 19 Nitrathaltige Düngemittel

Name	ausgewählte Bestandteile	Anteil des Bestandteils in %
Kalkammonsalpeter	Ammoniumnitrat NH_4NO_3	60
	Kalziumkarbonat $CaCO_3$	35
Natronsalpeter	Natriumnitrat $NaNO_3$	100
Kaliammonsalpeter	Kaliumnitrat KNO_3	55
	Ammoniumchlorid NH_4Cl	28
Ammoniumsulfatsalpeter	Ammoniumnitrat NH_4NO_3	55
	Ammoniumsulfat $(NH_4)_2SO_4$	45
Pikaphos		Nährstoffgehalt
	Kaliumnitrat KNO_3	13,6% N
	Ammoniumphosphate	9 % P_2O_5
	Ammoniumchlorid NH_4Cl	
	Kalziumhydrogenphosphat $CaHPO_4$	15% K_2O

Die Deutsche Demokratische Republik nimmt im Export von Düngemitteln einen führenden Platz in der Welt ein. Hauptausfuhrdüngemittel sind die Kalidüngesalze. Bei steigender Produktion werden auch stickstoffhaltige Düngemittel ausgeführt.
Nitrate wirken in einigen Sprengstoffen als Oxydationsmittel. Dynamite enthalten Natrium- und Ammoniumnitrat, viele Sicherheitssprengstoffe bestehen hauptsächlich aus Ammoniumnitrat.

Wiederholung 48

1. Welche Unterschiede und Gemeinsamkeiten werden im Atombau der Elemente in der 2. Periode beziehungsweise in der V. Hauptgruppe des Periodensystems angetroffen? Gehen Sie vom Stickstoff aus!
2. Kennzeichnen Sie den Nichtmetall-Metallcharakter und den Charakter der Oxide in der 2. Periode und in der V. Hauptgruppe!
3. Bei der Herstellung des Synthesegases für die Ammoniakerzeugung wird auch Kohlenmonoxid mit Wasserdampf an einem Katalysator umgesetzt:

$$CO + H_2O \underset{\longleftarrow}{\xrightarrow{\text{Katalysator}}} CO_2 + H_2 \qquad Q = -10 \text{ kcal}$$

   Kennzeichnen Sie die Reaktionsbedingungen, unter denen möglichst viel Wasserstoff entsteht! Kennzeichnen Sie diese Umsetzung als Redoxreaktion!
4. Nennen Sie sauerstoffhaltige Stickstoffverbindungen, die starke Oxydationsmittel sind! Nennen Sie weitere sauerstoffhaltige Oxydationsmittel!
5. Welche Reaktionsprodukte entstehen bei der Umsetzung von Salpetersäure unterschiedlicher Konzentrationen mit Metallen? Fertigen Sie eine Übersicht mit Beispielen an!
6. Konzentrierte Salpetersäure und Zink setzen sich beim Erwärmen zu Stickstoffdioxid, Wasser und Zinknitrat um. Kennzeichnen Sie in der chemischen Gleichung diese Redoxreaktion mit Hilfe der Oxydationszahlen!
7. Wieviel Kilogramm Ammoniak wird für die Herstellung 1 t 50%iger Salpetersäure benötigt? Die Betriebsverluste bleiben dabei unberücksichtigt. Für die Berechnung kann zugrunde gelegt werden, daß aus 1 Mol Ammoniak theoretisch auch 1 Mol Salpetersäure hergestellt werden kann. Begründen Sie diesen Berechnungsweg!
8. In der chemischen Industrie wird Ammoniumnitrat aus 50%iger Salpetersäure und gasförmigem Ammoniak erzeugt. Berechnen Sie den Verbrauch an Salpetersäure und Ammoniak in Kilogramm für 1 t Ammoniumnitrat. Betriebsverluste sind nicht zu berücksichtigen. Berechnen Sie die Konzentration der entstehenden Ammoniumnitratlösung in Masse-%!
9. Wie kann nachgewiesen werden, daß in Kalkammonsalpeter, Kaliammonsalpeter und Pikaphos Ammonium- und Nitrat-Ionen enthalten sind? Wie prüft man Kalkammonsalpeter auf Karbonatgehalt und Pikaphos auf Chlorid-Ionen?
   Führen Sie dazu unter Anleitung Experimente aus!
10. Unter drei unbezeichneten Proben von Stickstoffdüngemitteln soll festgestellt werden, welche Probe Ammonsulfat und welche Natronsalpeter ist. Wie gehen Sie dabei vor?
11. Begründen Sie, warum Mischungen aus ammoniumhaltigen und kalziumhydroxidhaltigen Düngemitteln nicht hergestellt werden sollen!
12. Stellen Sie die Steigerung in der Erzeugung von Stickstoffdüngemitteln in der Deutschen Demokratischen Republik graphisch dar! (↗ Chemie in Übersichten, S. 123)

Schwefel als Element der VI. Hauptgruppe

Elemente der VI. Hauptgruppe 49

Die Elemente Sauerstoff O, Schwefel S, Selen Se, Tellur Te und Polonium Po bilden die VI. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente. Die ersten vier Elemente dieser Gruppe werden, da sie häufig in Erzen vorkommen, **Chalkogene**[1] genannt.

Während Sauerstoff und Schwefel Nichtmetalle sind, gibt es von Selen und Tellur metallische und nichtmetallische Modifikationen. Polonium ist ein Metall.

Die Elemente der VI. Hauptgruppe haben auf der äußeren Elektronenschale 6 Valenzelektronen.

Tabelle 20 Eigenschaften der Elemente der VI. Hauptgruppe

Element Symbol	Sauerstoff O	Schwefel S	Selen Se	Tellur Te	Polonium Po
relative Atommasse	15,999	32,064	78,96	127,60	210
Dichte in $\frac{g}{cm^3}$	1,426 (fest bei −252 °C)	rhombisch 2,06	metallisch 4,81	metallisch 6,25	9,32
Metallcharakter	zunehmend →				
Schmelztemperatur in °C	−218,78	rhombisch 112,8	220,2	449,5	637
Siedetemperatur in °C	−182,97	444,6	688	1390	962
Dioxid (+4)	—	SO_2	SeO_2	TeO_2	PoO_2
Trioxid (+6)	—	SO_3	SeO_3	TeO_3	—
Säurecharakter der Oxide	← zunehmend				
Wasserstoffverbindung (−2)	H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te	H_2Po

[1] chalkos (griech.) = Erz; genere (lat.) = bilden

Mit Wasserstoff bilden die Atome der Elemente der VI. Hauptgruppe Atombindungen mit partiellem Ionencharakter. Sie treten dabei stets mit der Oxydationszahl —2 auf. Da die Atomradien mit der Ordnungszahl steigen, zeigen die Wasserstoffverbindungen der Elemente der VI. Hauptgruppe mit steigender Kernladungszahl auch eine steigende Azidität, aber eine abnehmende Beständigkeit.

Mit Sauerstoff verbinden sich die Elemente der VI. Hauptgruppe zu Oxiden. Sie treten dabei mit den Oxydationszahlen +6, +4 und selten +2 auf.

In den Di- und Trioxiden liegen Atombindungen vor. Die Tendenz mit der Oxydationszahl +6 aufzutreten, fällt mit steigender Kernladungszahl. Die Oxide bilden Säuren, deren Stärke mit der Oxydationszahl steigt und mit steigender Kernladungszahl fällt. ① ② ③ ④

Sauerstoff nimmt in der VI. Hauptgruppe eine Sonderstellung ein. Er hat einen relativ kleinen Atomradius und ist daher in der Regel nur zur Aufnahme von Elektronen befähigt. Darauf beruhen die größeren Unterschiede der Eigenschaften des Sauerstoffs und seiner Verbindungen zu den anderen Elementen dieser Gruppe. Wie bei allen Elementgruppen des Periodensystems der Elemente, sind auch in der VI. Hauptgruppe die Eigenschaften mit steigender Kernladungszahl abgestuft (Tab. 20).

Schwefel 50

36 ▼ *Vorsicht!* In drei Reagenzgläsern wird je eine Spatelspitze Schwefel mit je 3 ml Wasser, Benzin beziehungsweise Kohlendisulfid übergossen und geschüttelt.

Der Inhalt des dritten Reagenzglases wird in einem Schälchen unter den Abzug gestellt. Die nach dem Eindunsten entstandenen Schwefelkristalle werden unter der Lupe betrachtet. ⑤ ⑥

37 ▼ Schwefel wird langsam erhitzt. Sobald er schmilzt, wird unter dauerndem Schütteln weitererwärmt. Wenn der Schwefel siedet, läßt man einen Teil des Dampfes auf eine kalte Glasplatte fließen.

Schwefel ist spröde und in Wasser unlöslich. In Benzin löst sich Schwefel nur wenig, gut dagegen in Kohlendisulfid CS_2. Aus dieser Lösung kristallisiert er in rhombischen Doppelpyramiden (Versuch 36). Bei langsamem Erhitzen ent-

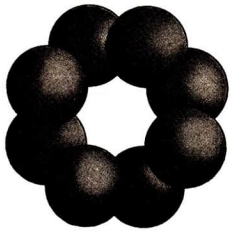


Abb. 61 Schwefelmolekül

① Was versteht man unter Erzen? Nennen Sie Beispiele!

② Stellen Sie die Besetzung der Elektronenschalen bei den Elementen der VI. Hauptgruppe in einer Tabelle zusammen!

③ Wie können die Chalkogene stabile Edelgasschalen erhalten, wenn sie sich mit anderen Elementen verbinden?

④ Begründen Sie, warum die Azidität und die Beständigkeit der Chalkogenwasserstoffe sich in der angegebenen Weise ändert! Vergleichen Sie diese Erscheinung mit den Halogenwasserstoffen!

⑤ Welche Arbeitsschutzbedingungen muß man beim Arbeiten mit Kohlendisulfid beachten?

⑥ Welcher Stoff löst sich ebenfalls gut in Kohlendisulfid?

⑦ Begründen Sie, warum man das Verdampfen und anschließendes schnelles Abkühlen zum Reinigen des Schwefels benutzen kann!

⑧ Wie erreicht der Schwefel ein Elektronenoktett?

⑨ Geben Sie das Symbol für elementaren Sauerstoff und Phosphor an! Vergleichen Sie diese hinsichtlich der Anzahl der im Molekül vereinigten Atome mit dem Schwefelmolekül!

steht eine gelbe, leichtbewegliche Schmelze, die dann dunkler und zähflüssiger wird. Erhitzt man weiter, so siedet der Schwefel. Er bildet einen rötlichen Dampf, der beim schnellen Abkühlen den flüssigen Aggregatzustand überspringt und zu festem, gelbem Schwefel kondensiert (Versuch 37). ⑦

Die Schwefelatome verbinden sich durch Atomverbindungen zu Schwefelmolekülen. Dabei vereinigen sich acht Schwefelatome zu einem ringförmigen Molekül. Schwefel hat somit das Symbol S_8 (Abb. 61).

Auch in der gelben Schwefelschmelze liegen S_8-Ringe vor, die bei zunehmender Temperatur in lange Schwefelketten übergehen. Beim Sieden bildet sich wieder ein Dampf aus S_8-Molekülen, die leicht zu festem Schwefel erstarren, wenn man den Dampf plötzlich abkühlt. Erhitzt man dagegen den Schwefeldampf weiter, so wird die Wärmebewegung der Moleküle so groß, daß die S_8-Ringe zerstört werden. Es bilden sich kleinere Schwefelmoleküle. Bei 1000 °C liegen noch S_2-Moleküle vor, bei 2000 °C sind es nur einzelne Schwefelatome. ⑧ ⑨

Schwefel reagiert bei Wärmezufuhr leicht mit Wasserstoff, Metallen und Sauerstoff.

▶ **Schwefel ist ein Nichtmetall. Er tritt in S_8-Ringen auf, die erst oberhalb der Siedetemperatur zerstört werden.**

38

Vorsicht! In einer Abbildung 62 entsprechenden Apparatur wird Wasserstoff über Schwefel geleitet (Knallgasprobe!). Der Schwefel wird erwärmt. Das aus der Glasdüse entweichende Gas wird entzündet. Durch Zufächeln wird eine Geruchsprobe des Verbrennungsproduktes durchgeführt.

Dann bringt man eine Porzellanschale mit kaltem Wasser über die Flamme. Nach dem Versuch wird der Inhalt der Waschflasche mit Lackmuspapier geprüft. ① ②

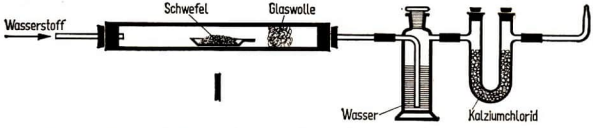


Abb. 62 Darstellung und Untersuchung des Schwefelwasserstoffs

Schwefelwasserstoff H_2S läßt sich leicht aus den Elementen darstellen.

$$\overset{0}{H_2} + \overset{0}{S} \rightarrow \overset{2(+1)\,-2}{H_2S} \qquad Q = -4{,}8 \text{ kcal}$$

Im Schwefelwasserstoff ist der Schwefel durch zwei Atombindungen mit partiellem Ionencharakter mit zwei Wasserstoffatomen verbunden. Schwefelwasserstoff bildet wie Wasser ein gewinkeltes Dipolmolekül (Abb. 63). Da der Sauerstoff die Elektronen durch seinen kleinen Atomradius stärker anzieht, sind auch die Anziehungskräfte zwischen den Dipolmolekülen des Wassers größer, als beim Schwefelwasserstoff. So erklärt sich, daß Wasser bei Raumtemperatur flüssig, Schwefelwasserstoff dagegen gasförmig ist. ③

Schwefelwasserstoff ist ein unangenehm riechendes Gas, das eine größere Dichte als Luft hat. Es breitet sich schnell im Raum aus und ist an seinem Geruch bald überall wahrzunehmen, da durch die Molekularbewegung einem Absetzen des Schwefelwasserstoffs entgegen gewirkt wird. Schwefelwasserstoff ist sehr giftig. Bereits 0,05 Vol.-% Schwefelwasserstoff in der Luft führen bei längerem Einatmen zum Tode; 0,02 Vol.-% sind noch stark giftig. Der Geruch ist kein ausreichendes Warnzeichen, da Schwefelwasserstoff das Zentralnervensystem lähmt und den Geruchssinn schnell ausschaltet. Die maximale Arbeitsplatzkonzentration (MAK), die nach den arbeitshygienischen Normativen unserer Republik zulässig ist, beträgt 25 $\frac{mg}{m^3}$. Als Erste Hilfe bei Schwefelwasserstoffvergiftungen dienen absolute Ruhe an frischer Luft und gegebenenfalls eine Sauerstoffbeatmung. Gegen Vergiftungen schützen Atemschutzfilter. ④

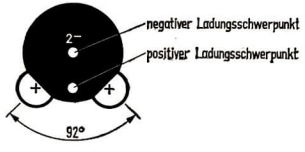


Abb. 63 Schwefelwasserstoffmolekül

① Begründen Sie, warum bei Versuch 38 unbedingt die Knallgasprobe auszuführen und ihr negativer Ausfall abzuwarten ist!

② Vergleichen Sie die Herstellung von Schwefelwasserstoff und von Ammoniak aus den Elementen miteinander!

③ Legen Sie eine Tabelle an, in der Sie den Bau der Moleküle, die physikalischen und die chemischen Eigenschaften von Wasser und Schwefelwasserstoff auf gemeinsame und unterschiedliche Eigenschaften vergleichen!

④ Rechnen Sie den Wert für die maximale Arbeitsplatzkonzentration von Schwefelwasserstoff in Volumenprozent um!
Begründen Sie die Maßnahmen bei Schwefelwasserstoffvergiftungen!

⑤ Wann lief bei Versuch 38 die vollständige, wann die unvollständige Verbrennung ab?

⑥ Kennzeichnen Sie die Oxydation und die Reduktion bei der vollständigen und unvollständigen Verbrennung von Schwefelwasserstoff!

⑦ Berechnen Sie, wieviel Masse-% die Lösung hat, wenn in 1 l Wasser 3,87 g Schwefelwasserstoff gelöst sind!

⑧ Vergleichen Sie die Reaktionen der drei Wasserstoffverbindungen NH_3, H_2S und HCl in wäßriger Lösung!

Schwefelwasserstoff verbrennt mit blauer Flamme zu Schwefeldioxid und Wasser.

$$\overset{-2}{2\,H_2}\overset{0}{S} + 3\,\overset{0}{O_2} \rightarrow 2\,\overset{-2}{H_2O} + 2\,\overset{+4}{S}\overset{2(-2)}{O_2} \qquad Q = -268\ \text{kcal}$$

Bei unvollständiger Verbrennung bilden sich Wasser und Schwefel. ⑤ ⑥

$$\overset{-2}{2\,H_2}\overset{0}{S} + \overset{0}{O_2} \rightarrow 2\,\overset{-2}{H_2O} + 2\,\overset{0}{S} \qquad Q = -126\ \text{kcal}$$

Schwefelwasserstoff tritt oft als Verunreinigung technischer Gase auf, die aus Kohle oder Erdöl gewonnen werden. Er muß meist vor der Verwendung dieser Gase entfernt werden, da er viele Katalysatoren „vergiftet".
In einem Liter Wasser lösen sich bei 20 °C 3,87 g Schwefelwasserstoff. Diese Lösung ist wenig beständig, sie wird leicht zu Schwefel und Wasser oxydiert. In wäßriger Lösung dissoziiert der Schwefelwasserstoff in zwei Stufen in Wasserstoff-Ionen und Hydrogensulfid-Ionen HS^- beziehungsweise Sulfid-Ionen S^{2-}:

1. Stufe: $H_2S \rightleftarrows HS^- + H^+$
2. Stufe: $HS^- \rightleftarrows S^{2-} + H^+$

$$H_2S \rightleftarrows 2\,H^+ + S^{2-}$$

Schwefelwasserstoff ist eine schwache Säure. ⑦ ⑧

▶ **Schwefelwasserstoff H_2S ist ein giftiges, brennbares Gas. Seine wäßrige Lösung reagiert schwach sauer. Die Salze der Schwefelwasserstoffsäure heißen Hydrogensulfide und Sulfide.**

39 ▼ In je drei Reagenzgläser oder Vertiefungen der Tüpfelplatte werden Bleinitrat-, Kupfersulfat- und Zinksulfatlösung gegeben. Diese Lösungen werden jeweils mit Schwefelwasserstoffwasser und Ammoniumsulfidlösung versetzt. Zu den Reaktionsprodukten wird etwas verdünnte Säure gegeben. ①

40 ▼ Ein schmaler Streifen dünnes, erhitztes Kupferblech wird in ein Reagenzglas mit Schwefeldampf getaucht.

Einige Schwermetallsulfide kommen in der Natur vor und haben als Erze eine sehr große wirtschaftliche Bedeutung. Sie dienen der Metallerzeugung und als Ausgangsstoff für die Herstellung von Schwefelsäure. Tabelle 21 gibt einen Überblick über die wichtigsten sulfidischen Erze. Große Vorkommen dieser Erze findet man in der Sowjetunion, in Spanien, der ČSSR und der Volksrepublik Polen. ②

Tabelle 21 Einige sulfidische Erze

Erz	Zusammensetzung	Farbe	Fundgebiete in unserer Republik
Pyrit (Eisenkies)	FeS_2	messinggelb	Harz, Erzgebirge
Kupferkies	$CuFeS_2$	messinggelb	Kupferschiefer des Mansfelder Reviers
Bleiglanz	PbS	dunkelgrau	Erzgebirge
Zinkblende	ZnS	dunkelbraun	Erzgebirge

Sulfide können durch Ionenreaktionen entstehen (Versuch 39).

$$Pb^{2+} + S^{2-} \rightarrow PbS\downarrow$$

Viele Schwermetall-Ionen bilden mit Sulfid-Ionen schwerlösliche und oft farbige Sulfide. Die Reaktion mit Blei-Ionen dient zum Nachweis der Sulfid-Ionen. Da die Schwermetallsulfide in Säuren unterschiedliche Löslichkeit zeigen, verwendet man Schwefelwasserstoff und Ammoniumsulfid in der analytischen Chemie zum Ausfällen und Trennen der Schwermetall-Ionen.
Viele Elemente verbinden sich in Redoxreaktionen direkt mit Schwefel zu Sulfiden (Versuch 40). ③ ④

$$\overset{0}{2\,Cu} + \overset{0}{S} \longrightarrow \overset{2(+1)\,-2}{Cu_2S} \qquad Q = -18{,}5\ \text{kcal}$$

$$\overset{0}{Fe} + \overset{0}{S} \longrightarrow \overset{+2\,-2}{FeS} \qquad Q = -22{,}5\ \text{kcal}$$

Einige Sulfide können durch Säuren zersetzt werden. Dabei entsteht Schwefelwasserstoff:

$$FeS + 2\,HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2S\uparrow$$

Einige Oxide und Sulfide mancher Metalle, die zweiwertige Ionen bilden können,

① Stellen Sie die Reaktionsgleichungen in Ionenschreibweise für die Reaktionen von Versuch 39 auf!

② Errechnen Sie den prozentualen Schwefelgehalt einer 90%igen Zinkblende!

③ Vergleichen Sie die Reaktion zur Darstellung von Sulfiden, Oxiden und Chloriden aus den Elementen miteinander! Was können Sie hinsichtlich des Reaktionsablaufs, der Reaktionsprodukte und der Redoxprozesse sagen?

④ Berechnen Sie das Masseverhältnis von Eisen zu Schwefel, das zu einer vollständigen Umsetzung führt.

⑤ Wie ist die Anordnung der Ionen im Natriumchloridgitter? An welche Stellen treten die Blei- und Sulfid-Ionen?

⑥ Nennen Sie Nichtmetalloxide, die Säureanhydride sind!

kristallisieren im kubisch-flächenzentrierten Gitter des Natriumchlorids, so zum Beispiel das Blei(II)-sulfid. Da zwischen zweiwertigen Ionen größere Anziehungskräfte als zwischen einwertigen Ionen wirken, sind die Schmelztemperaturen dieser Verbindungen auch höher. ⑤

▶ **Sulfide sind die Salze des Schwefelwasserstoffs. Sie entstehen durch Ionenreaktionen oder Redoxreaktionen. Die Schwermetallsulfide sind meist schwerlöslich.**

Oxide des Schwefels 53

Schwefel bildet mehrere Oxide, wobei er in verschiedenen Oxydationszahlen vorliegt (Tab. 22).

Tabelle 22 Oxide des Schwefels

Name	Formel	Oxydationszahl des Schwefels	Stöchiometrische Wertigkeit gegenüber Sauerstoff
Schwefelmonoxid	SO	+2	II
Schwefeldioxid	SO_2	+4	IV
Schwefeltrioxid	SO_3	+6	VI

Die beiden wichtigsten Schwefeloxide sind das Schwefeldioxid und das Schwefeltrioxid. Als Nichtmetalloxide sind sie Säureanhydride. Sie bilden mit Wasser schweflige Säure beziehungsweise Schwefelsäure. ⑥

Schwefeldioxid

41 ▼ *Vorsicht!* In einem Gasentwickler wird Natriumsulfit mit verdünnter Schwefelsäure umgesetzt und das entstehende Schwefeldioxid durch drei leere Waschflaschen und einen Rundkolben geleitet. Zur Absorption leitet man das überschüssige Gas durch einen

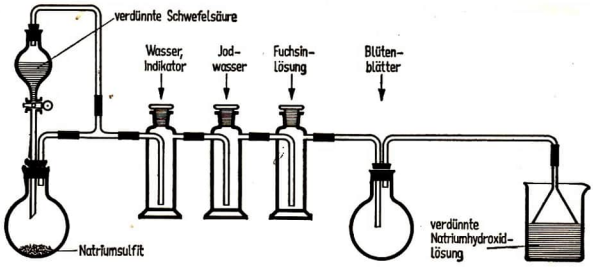


Abb. 64 Darstellung und Untersuchung des Schwefeldioxids

Trichter in verdünnte Natriumhydroxidlösung (Abb. 64). In die erste Waschflasche gibt man etwas Wasser, schüttelt und prüft mit Lackmuspapier. In die zweite Waschflasche tropft man Jodwasser und in die dritte Waschflasche Fuchsinlösung. In den Kolben bringt man Blütenblätter oder mit Tinte beschriebenes Papier.

Schwefeldioxid SO_2 besitzt ein gewinkeltes Molekül (Abb. 65). Da seine Ladungsschwerpunkte nicht zusammenfallen, ist es ein Dipolmolekül. ① ② ③

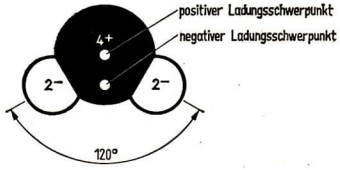


Abb. 65 Schwefeldioxidmolekül

Schwefeldioxid entsteht beim Verbrennen des Schwefels:

$$\overset{0}{S} + \overset{0}{O_2} \longrightarrow \overset{+4}{S}\overset{2(-2)}{O_2} \qquad Q = -70{,}9 \text{ kcal}$$

Schwefeldioxid kann man auch durch schwerflüchtige Säuren aus Sulfiten verdrängen:

$$Na_2SO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + H_2O + SO_2\uparrow$$

Technisch gewinnt man das Schwefeldioxid meist aus Sulfiden oder Sulfatmineralien (↗ S. 125).
Schwefeldioxid ist ein farbloses, stechend riechendes Gas. Es wirkt giftig und reizt die Schleimhäute der Atemwege sehr. Schwefeldioxid löst sich gut in Wasser. Die Dipolmoleküle des Wassers und des Schwefeldioxids ziehen sich gegenseitig an und setzen sich zum Teil zu schwefliger Säure um (Versuch 41): ④ ⑤ ⑥

① Erläutern Sie die Bindungsverhältnisse im Schwefeldioxid!

② Wie erreicht der Schwefel im Schwefeldioxid ein Elektronenoktett?

③ Berechnen Sie die Litermasse des Schwefeldioxids und vergleichen Sie diese mit der der Luft!

④ 1 l Wasser löst bei 20 °C 106,6 g Schwefeldioxid, bei 50 °C aber nur noch 41,9 g. Wieviel Liter Schwefeldioxid (im Normzustand) lösen sich bei 20 °C und wieviel Liter werden beim Erwärmen auf 50 °C ausgetrieben?

⑤ Wie schützt man sich vor Vergiftungen mit Schwefeldioxid?

⑥ Warum sind bereits geringe Mengen Schwefeldioxid in der Luft für Nadelwälder schädlicher als für Laubwälder?

⑦ Nennen Sie Gase, die sich durch Druck verflüssigen lassen!

⑧ Warum kann man flüssiges Schwefeldioxid in der Kältetechnik verwenden?

$H_2O + SO_2 \rightleftarrows H_2SO_3$ $\qquad$ $H_2SO_3 \rightleftarrows 2\,H^+ + SO_3^{2-}$

Nur ein geringer Teil des Schwefeldioxids geht in schweflige Säure über, der größere Teil ist nur physikalisch gelöst. Die Salze der schwefligen Säure sind die Sulfite.

Schwefeldioxid wirkt reduzierend. Es reduziert zum Beispiel Jodwasser zu Jodwasserstoff (Versuch 41).

$$\overset{0}{J_2} + \overset{+4}{SO_2} + 2\,H_2O \rightarrow 2\,\overset{-1}{HJ} + \overset{+6}{H_2SO_4}$$

Wegen seiner reduzierenden Wirkung bleicht Schwefeldioxid viele organische Farbstoffe (z. B. Fuchsin) und zerstört viele Mikroorganismen. Darauf beruht seine desinfizierende Wirkung.

Schwefeldioxid kondensiert unter normalem Druck bereits bei —10 °C zu einer farblosen Flüssigkeit. Bei Raumtemperatur genügen 4 at zur Verflüssigung des Schwefeldioxids.

Es wird hauptsächlich zur Schwefelsäureherstellung verwendet. Weiterhin benötigt man Schwefeldioxid in der Zellstoffindustrie und in der Kältetechnik sowie zum Raffinieren des Erdöls, zum Bleichen und zum Desinfizieren. ⑦ ⑧

▶ **Schwefeldioxid SO_2 entsteht beim Verbrennen des Schwefels. Es ist ein farbloses, stechend riechendes Gas und bildet mit Wasser schweflige Säure. Schwefeldioxid wirkt reduzierend und ist giftig.**

Schwefeltrioxid

42 ▼ Ein Gemisch aus Luft und Schwefeldioxid wird über einen erwärmten Vanadin(V)-oxid-Katalysator geleitet und das entstehende Gas durch eine leere und eine mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte Waschflasche gesaugt (Abb. 66). In die leere Waschflasche wird anschließend etwas Wasser gegeben, geschüttelt und mit Lackmus geprüft.

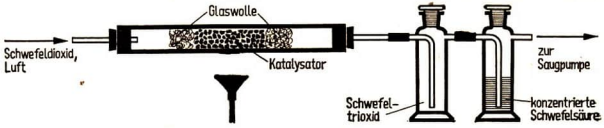


Abb. 66 Darstellung und Untersuchung des Schwefeltrioxids

Schwefeltrioxid SO_3 bildet im gasförmigen Zustand ein Molekül, bei dem das Schwefelatom von drei Sauerstoffatomen in gleichen Winkeln umgeben ist (Abb. 67).

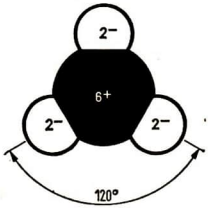


Abb. 67 Schwefeltrioxidmolekül

Schwefeltrioxid erhält man durch katalytische Oxydation von Schwefeldioxid (Versuch 42). ① ② ③ ④

$$\overset{+4}{2\,SO_2} + O_2 \rightleftarrows \overset{+6}{2\,SO_3} \qquad Q = -45{,}2\ \text{kcal}$$

Da Schwefeltrioxid bei dieser Reaktionstemperatur wie die Ausgangsstoffe gasförmig vorliegt, handelt es sich um eine homogene Gasreaktion. Schwefeltrioxid ist giftig und bildet nur im Dampf Moleküle von der Formel SO_3. Beim Abkühlen lagern sich meist drei Moleküle zu einem größeren Molekül zusammen.

Festes Schwefeltrioxid bildet nadelförmige Kristalle. Es ist bei Raumtemperatur stark flüchtig und bildet mit der Luftfeuchtigkeit Nebel. Bei höheren Temperaturen ist es unbeständig und zerfällt in Schwefeldioxid und Sauerstoff. Schwefeltrioxidnebel lösen sich nur schwer in Wasser und bilden Schwefelsäure:

$$SO_3 + H_2O \rightleftarrows H_2SO_4$$

Dagegen löst sich Schwefeltrioxid gut in konzentrierter Schwefelsäure. Schwefeltrioxid wird in der Technik in Schwefelsäure übergeführt.

▶ **Schwefeltrioxid wird durch katalytische Oxydation des Schwefeldioxids gewonnen. Es ist giftig und bildet mit Wasser Schwefelsäure.**

① Erläutern Sie die Bindungsverhältnisse im Schwefeltrioxid!

② Wie erreicht der Schwefel im Schwefeltrioxid ein Elektronenoktett?

③ Wieviel Raumteile gasförmiges Schwefeltrioxid entstehen aus einem Raumteil Schwefeldioxid?

④ Welche Aufgabe hat der Katalysator?

⑤ Geben Sie die Dissoziation der schwefligen Säure in zwei Stufen und die der Phosphorsäure in drei Stufen an!

⑥ Geben Sie die Gleichungen für die im Versuch 43 ablaufenden Reaktionen an!

Schwefelsäure 54

Die Schwefelsäure H_2SO_4 gehört zu den sauerstoffhaltigen und starken Säuren. Ihr Anhydrid ist das Schwefeltrioxid. In der Schwefelsäure hat Schwefel die Oxydationszahl +6 und seine maximale stöchiometrische Wertigkeit gegenüber Sauerstoff. Im Molekül der Schwefelsäure liegt vorwiegend Atombindung vor. Wie bei vielen anderen Säuren dissoziieren auch die Moleküle der Schwefelsäure in wäßriger Lösung in freibewegliche positive Wasserstoff-Ionen und negative Säurerest-Ionen. Da in der Schwefelsäure zwei Wasserstoffatome im Molekül enthalten sind, dissoziiert sie in zwei Stufen. In der ersten Stufe ist die Dissoziation am stärksten:

1. Stufe: $H_2SO_4 \rightleftarrows H^+ + HSO_4^-$
2. Stufe: $HSO_4^- \rightleftarrows H^+ + SO_4^{2-}$

$$H_2SO_4 \rightleftarrows 2\,H^+ + SO_4^{2-}$$

Die Säurerest-Ionen der Schwefelsäure heißen Hydrogensulfat-Ionen HSO_4^- beziehungsweise Sulfat-Ionen SO_4^{2-}. Die Lage des Gleichgewichts ist von der Konzentration der Schwefelsäure abhängig. Bei hoher Konzentration der Schwefelsäure ist das Gleichgewicht nach links verschoben. ⑤
Nach der Konzentration unterscheidet man zwischen verdünnter und konzentrierter Schwefelsäure.

▶ **Schwefelsäure H_2SO_4 dissoziiert in Wasserstoff-Ionen und Hydrogensulfat-Ionen HSO_4^- beziehungsweise Sulfat-Ionen SO_4^{2-}.**

Eigenschaften der verdünnten Schwefelsäure

43 ▼ Verdünnte Schwefelsäure wird mit verdünnter Natriumhydroxidlösung neutralisiert beziehungsweise mit Magnesiumoxid und Kupfer(II)-oxid umgesetzt. ⑥

44 ▼ Magnesium, Zink, Eisen und Kupfer werden jeweils mit verdünnter Schwefelsäure übergossen.

Verdünnte Schwefelsäure ist eine starke Säure. Sie läßt sich durch Hydroxidlösungen oder Metalloxide neutralisieren und bildet dabei Salze (Versuch 43).

Da die Säure in zwei Stufen dissoziiert, bilden sich auch zwei Reihen von Salzen, die **Sulfate** und die **Hydrogensulfate**. ①
Mit unedlen Metallen reagiert die verdünnte Schwefelsäure unter Wasserstoffentwicklung und Salzbildung (Versuch 44). ② ③

$$\overset{0}{Zn} + \overset{2(+1)}{H_2}\overset{+2}{SO_4} \rightarrow \overset{+2}{Zn}\overset{+6}{SO_4} + \overset{0}{H_2}\uparrow$$

$$Zn + 2\,H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2\uparrow$$

▶ **Verdünnte Schwefelsäure ist eine starke Säure. Ihre Salze sind die Hydrogensulfate und die Sulfate.**

Eigenschaften der konzentrierten Schwefelsäure

45 ▼ *Vorsicht!* 10 ml konzentrierte Schwefelsäure werden unter ständigem Rühren in 100 ml Wasser gegossen. Die Temperatur wird vor- und nachher gemessen.

46 ▼ *Vorsicht!* In einer offenen, flachen Schale werden 10 g konzentrierte Schwefelsäure auf die Waage gestellt. Nach 10, 20, 30 und 40 min wird die Massenzunahme festgestellt! ④

47 ▼ *Vorsicht!* Kupferspäne werden mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen und erwärmt. Nach Beginn der Reaktion wird vorsichtig eine Geruchsprobe vorgenommen. ⑤

48 ▼ *Vorsicht!* In einem Reagenzglas wird etwas Natriumchlorid mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen. Über das Reagenzglas hält man einen Glasstab mit einem Tropfen Ammoniaklösung und einen Streifen feuchtes blaues Lackmuspapier. ⑥

Konzentrierte Schwefelsäure ist eine farblose, geruchlose ölige Flüssigkeit mit der Dichte 1,83 $\frac{g}{cm^3}$. Sie ist stark wasseranziehend. Konzentrierte Schwefelsäure wirkt stark ätzend und gehört zu den Giften der Abteilung 3, wenn sie mehr als 15 Masse-% Säure enthält.

▶ **Vorsicht beim Arbeiten mit konzentrierter Schwefelsäure! Sie wirkt stark ätzend.**

Beim Verdünnen der konzentrierten Schwefelsäure mit Wasser wird Wärme frei (Versuch 45). Die Wärmemenge kann so groß werden, daß das Wasser heftig verdampft und dadurch Schwefelsäure verspritzt wird oder das Glasgefäß springt. Deshalb darf man Schwefelsäure beim Verdünnen stets nur in einem dünnen Strahl und unter sorgfältigem Umrühren in Wasser einfließen lassen (niemals umgekehrt verfahren!). Bei allen Arbeiten mit konzentrierter Schwefelsäure muß eine Schutzbrille getragen werden. ⑦
Konzentrierte Schwefelsäure ist ein starkes Oxydationsmittel. Sie vermag daher auch halbedle und edle Metalle außer Gold und Platin zu lösen (Versuch 47): ⑧

$$\overset{0}{Cu} + 2\,\overset{+6}{H_2SO_4} \rightarrow \overset{+2}{Cu^{2+}} + \overset{+4}{SO_4^{2-}} + \overset{+4}{SO_2} + 2\,H_2O$$

Konzentrierte Schwefelsäure verdrängt leichter flüchtige Säuren aus ihren Salzen (Versuch 48).

▶ **Konzentrierte Schwefelsäure ist eine ölige, wasseranziehende Flüssigkeit. Sie ist schwer flüchtig und ein starkes Oxydationsmittel.**

① Schreiben Sie die Gleichungen für die Bildung von Natriumsulfat und Natriumhydrogensulfat auf!

② Begründen Sie, warum nicht alle Metalle mit verdünnter Schwefelsäure reagieren!

③ Geben Sie den Oxydations- und den Reduktionsvorgang bei der Reaktion von Zink mit Schwefelsäure an! Welcher Stoff ist Oxydations-, welcher ist Reduktionsmittel?

④ Erklären Sie die Beobachtung bei Versuch 46!
Warum ist die Massenzunahme nicht proportional der Zeit?

⑤ Welches Gas entweicht bei Versuch 47?

⑥ Welches Gas läßt sich bei Versuch 48 nachweisen?

⑦ Begründen Sie die Arbeitsschutzhinweise für den Umgang mit konzentrierter Schwefelsäure!

⑧ Wie würde Silber mit heißer konzentrierter Schwefelsäure reagieren? Geben Sie die Redoxgleichung für diesen Vorgang an!

Lösungen eines bestimmten Prozentgehaltes lassen sich durch Verdünnen einer konzentrierteren Lösung durch eine verdünntere Lösung oder durch reines Lösungsmittel herstellen. Die Bestimmung der zu vermischenden Mengen kann mit Hilfe des **Mischungskreuzes** (Abb. 68) erfolgen:

Anleitung zur Lösung von Aufgaben mit Hilfe des Mischungskreuzes

Schritt	Aus einer 98%igen Schwefelsäure und Wasser soll durch Mischen eine 12%ige Schwefelsäure hergestellt werden. Welche Masseteile beider Flüssigkeiten sind zu mischen?
1. Prozentzahlen der zu mischenden Lösungen untereinander schreiben	98 0
2. Prozentzahl der herzustellenden Lösung daneben schreiben	98 12 0
3. Prozentzahl der gewünschten Lösung von der Prozentzahl der konzentrierteren Ausgangslösung subtrahieren	98 — 12 12 0 — 98 − 12 = 86
4. Prozentzahl der schwächeren Ausgangslösung von der Prozentzahl der gewünschten Lösung subtrahieren	98 — 12 − 0 = 12 12 0 — 98 − 12 = 86
5. Errechnen des Mischungsverhältnisses	$\frac{12}{86} = \frac{6}{43}$
6. Formulieren des Ergebnisses	6 g 98%ige Schwefelsäure sind mit 43 g Wasser zu mischen.

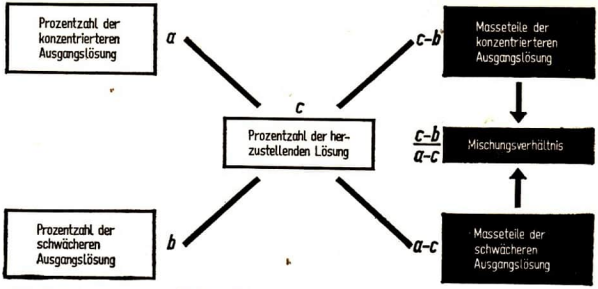


Abb. 68 Mischungskreuz ①②③④

Verwendung

Die Schwefelsäure gehört zu den wichtigsten Grundchemikalien. Sie spielt in vielen bedeutenden Industriezweigen als Zwischenprodukt oder Hilfsstoff eine wesentliche Rolle. Abbildung 69 gibt einen Überblick über die vielseitige Verwendung der Schwefelsäure. ⑤ ⑥

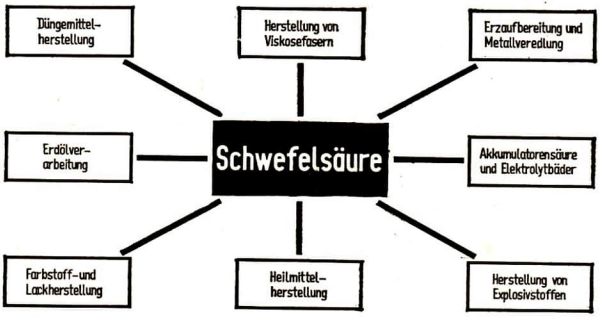


Abb. 69 Verwendung der Schwefelsäure

Sulfate

55

Darstellung

Sulfate sind Salze der Schwefelsäure. Sie können durch Reaktion mit Metallen, mit Metallhydroxiden oder Metalloxiden gewonnen werden:

① Wie würden Sie eine 15%ige Lösung von Natriumsulfat herstellen?

② Berechnen Sie, wieviel Gramm konzentrierte Salzsäure (38 Masse-%) mit Wasser verdünnt werden müssen, damit man 190 g 10%ige Salzsäure erhält?

③ Aus einer 60%igen Schwefelsäure soll durch Zugabe einer 12%igen Schwefelsäure eine 30%ige Schwefelsäure hergestellt werden. Welche Masseteile beider Säuren sind zu mischen?

④ Eine 5%ige und eine 2%ige Schwefelsäure sollen so vermischt werden, daß 300 g 3%ige Schwefelsäure entsteht. Wieviel Gramm der beiden Säuren sind zu mischen?

⑤ Wieviel Kilogramm 60%ige Schwefelsäure benötigt man, um 1 t Kalziumdihydrogenphosphat $Ca(H_2PO_4)_2$ zu produzieren? (↗ Chemie in Übersichten, S. 98)

⑥ Stellen Sie die Reaktionsgleichung für die Umsetzung des Erzes Galmei (Zinkkarbonat $ZnCO_3$) mit Schwefelsäure auf!

⑦ Berechnen Sie, wieviel Kilogramm Schwefelsäure in unserer Republik bei der Herstellung von Ammoniumsulfat auf der Grundlage von Ammoniumkarbonat und Kalziumsulfat im Jahre 1965 eingespart wurden!
Vergleichen Sie diese Menge mit der in unserer Republik produzierten Schwefelsäuremenge im Jahre 1965! (↗ Chemie in Übersichten, S. 123)

⑧ Geben Sie die Gleichungen für die Darstellung der im Versuch 49 angegebenen Sulfate an!

⑨ Was beobachten Sie im Versuch 51 an den kalten Teilen des Reagenzglases?

$$\overset{0}{Mg} + \overset{2(+1)}{H_2}\overset{+2}{SO_4} \rightarrow \overset{+2}{Mg}SO_4 + \overset{0}{H_2}\uparrow$$

$$2\,KOH + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + 2\,H_2O$$

$$ZnO + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2O$$

In der chemischen Industrie spart man oft die Schwefelsäure, indem man Sulfate mit anderen Salzen umsetzt, die das gewünschte Kation enthalten. So gewinnt man in unserer Republik das als Düngemittel benötigte Ammoniumsulfat durch Umsetzung von Ammoniak, Wasser, Kohlendioxid und Kalziumsulfat: ⑦

$$2\,NH_3 + CO_2 + H_2O + CaSO_4 \rightarrow 2\,NH_4^+ + SO_4^{2-} + CaCO_3$$

Eigenschaften

49 ▼ Natriumsulfat, Magnesiumsulfat, Kupfer(II)-sulfat, Kalziumsulfat und Bariumsulfat werden auf ihre Wasserlöslichkeit untersucht. ⑧

50 ▼ Verdünnte Bariumchloridlösung wird zu verdünnter Schwefelsäure, Natriumsulfatlösung, Natriumsulfitlösung und Natriumkarbonatlösung gegeben. Die Niederschläge werden auf ihre Löslichkeit in Salzsäure untersucht.

51 ▼ Kupfersulfatkristalle werden in einem Reagenzglas vorsichtig erhitzt. Auf das Reaktionsprodukt wird etwas Wasser gegeben und auf die Temperaturänderung geachtet. ⑨

Es gibt leichtlösliche und schwerlösliche Sulfate (Versuch 49). Besonders schwer löst sich Bariumsulfat. Bei chemischen Analysen benutzt man die Ausfällung des Bariumsulfats zum Nachweis von Sulfat-Ionen (Versuch 50):

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

Da aber auch andere Anionen mit Barium-Ionen schwerlösliche Niederschläge bilden, die sich aber in Salzsäure lösen, ist es notwendig, vor der Analyse mit Salzsäure anzusäuern. Meist benutzt man verdünnte Bariumchloridlösung als Reagens. ①

▶ **Sulfat-Ionen werden mit Barium-Ionen nachgewiesen, mit denen sie weißes Bariumsulfat als Niederschlag bilden, der sich auch in Salzsäure nicht löst.**

Viele Sulfate enthalten Kristallwasser. Das sind in das Kristallgitter eingebaute Wassermoleküle. Besonders die Schwermetallsulfate enthalten oft Kristallwasser, das beim Erwärmen teilweise oder vollständig abgespalten werden kann. ② ③

In den Formeln wird der Wassergehalt folgendermaßen angegeben:

$CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$ **Kupfersulfatpentahydrat** oder **Kupfersulfat mit 5 Molekülen Kristallwasser**

Entzieht man dem Kupfersulfat beim Erhitzen das Kristallwasser, so verliert es seine blaue Färbung und wird weiß (Versuch 51). Setzt man dem entwässerten Kupfersulfat wieder Wasser zu, so nimmt es unter Erwärmung wieder Kristallwasser auf und wird blau. Diese Reaktion kann zum Nachweis von Wasser benutzt werden. Technische Bedeutung hat das Kalziumsulfat mit verschiedenem Kristallwassergehalt. In der Natur findet man den Gips $CaSO_4 \cdot 2\ H_2O$ und den Anhydrit $CaSO_4$. Erwärmt man Gips auf 130 °C, so verliert er drei Viertel seines Kristallwassers: ④

$$2\ CaSO_4 \cdot 2\ H_2O \rightleftarrows (CaSO_4)_2 \cdot H_2O + 3\ H_2O$$

Dieser kristallwasserarme Gips wird gebrannter Gips genannt. Er nimmt leicht wieder Wasser auf und erhärtet schnell, indem er unter Volumenvergrößerung sehr verfilzte Kristallnadeln bildet.

Verwendung

Die Tabelle 23 nennt einige volkswirtschaftlich wichtige Sulfate und ihre technische Verwendung.

Tabelle 23 Einige wichtige Sulfate

Sulfat	Chemische Zusammensetzung	Verwendung
Anhydrit	$CaSO_4$	Erzeugung von Schwefeldioxid, Zement und Ammoniumsulfat
gebrannter Gips	$(CaSO_4)_2 \cdot H_2O$	in der Bauindustrie, für keramische Formen und Abdrücke, in der Medizin
Kieserit	$MgSO_4 \cdot H_2O$	Bestandteil mancher Düngemittel, Erzeugung von Schwefeldioxid

① Welche Ionen stören den Sulfatnachweis (↗ Versuch 50)? Wie ist der Sulfatnachweis eindeutig auszuführen?

② Warum können zwischen den Kationen und den Dipolmolekülen des Wassers Anziehungskräfte wirksam werden?

③ Eisen(II)-sulfat und Zinksulfat kristallisieren mit 7 Molekülen Kristallwasser. Geben Sie die Formeln dieser Verbindungen an!

④ Was wird geschehen, wenn man den Gips bei zu hohen Temperaturen brennt?

⑤ Welche Aufgabe hat das Reagenzglas mit der Glaswolle beim Versuch 52?

Sulfat	Chemische Zusammensetzung	Verwendung
Kupfer(II)-sulfat	$CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$	als Kontrastmittel beim Anreißen, als Schädlingsbekämpfungsmittel
Eisen(II)-sulfat	$FeSO_4 \cdot 7\ H_2O$	in der Färberei, Gerberei, als Holzimprägnierungsmittel
Ammoniumsulfat	$(NH_4)_2SO_4$	als Stickstoffdüngemittel
Kaliumsulfat	K_2SO_4	als Kalidüngemittel
Natriumsulfat	$Na_2SO_4 \cdot 10\ H_2O$	für die Glas- und Waschmittelindustrie
Bariumsulfat	$BaSO_4$	als Pigment; Füllstoff für Herstellung von Kunstdruckpapier, Gummi und Plasten; Bindemittel für Baustoffe, in der Medizin als Kontrastmittel

Technische Herstellung von Schwefelsäure 56

Schwefelsäure wird aus Schwefeldioxid hergestellt, das zu Schwefeltrioxid oxydiert und zu Schwefelsäure umgesetzt wird. Jeder technische Produktionsprozeß gliedert sich in einzelne Produktionsgänge, die auch Stufen des Produktionsprozesses genannt werden. Bei der Herstellung der Schwefelsäure handelt es sich im wesentlichen um folgende Stufen:

1. Herstellung des Schwefeldioxids;
2. Aufbereitung des Synthesegases;
3. Katalytische Oxydation des Schwefeldioxids;
4. Umsetzung des Schwefeltrioxids zu Schwefelsäure.

Herstellung von Schwefeldioxid

52 ▼ In einer Apparatur (Abb. 70) erhitzt man ein Gemisch aus Anhydrit und gekörnter Aktivkohle. Sobald das Gemisch kräftig glüht, saugt man unter weiterem starkem Erhitzen einen kräftigen, mit Sauerstoff angereicherten, Luftstrom durch die Apparatur. Nach dem Erkalten wird der Glührückstand in einem Schälchen mit Wasser übergossen und mit einem Indikator geprüft. ⑤

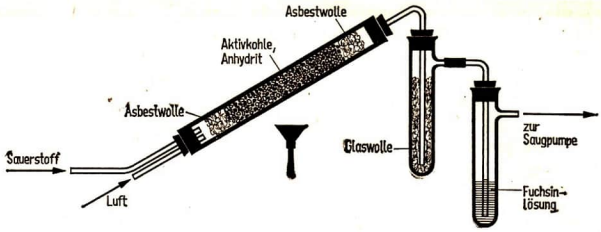


Abb. 70 Reduktion des Anhydrits

53

Zerkleinerter Pyrit wird in einem kräftigen Luftstrom in einer Apparatur (Abb. 71) erhitzt. Die entstehenden Gase werden durch Wasser und Fuchsinlösung geleitet. Die wäßrige Lösung in der ersten Waschflasche wird mit einem Indikator geprüft. ① ②



Abb. 71 Oxydation des Pyrits

Schwefeldioxid wird je nach der Rohstoffgrundlage des Landes nach verschiedenen Verfahren hergestellt. Etwa die Hälfte der Schwefelsäureproduktion in der Welt stammt aus der Verarbeitung von elementarem Schwefel. Sie ist die einfachste und billigste Methode zur Schwefelsäureherstellung und wird in Ländern mit reichen Schwefelvorkommen angewendet (Volksrepublik Polen, USA). Weitere Möglichkeiten, Schwefeldioxid herzustellen, sind die Reduktion von Sulfatmineralien und die Oxydation sulfidischer Erze. ③

Herstellung aus Sulfatmineralien. Unsere Republik ist reich an Sulfatmineralien. Besonders häufig findet man **Anhydrit $CaSO_4$** und **Kieserit $MgSO_4 \cdot H_2O$.** Diese Mineralien lassen sich bei hohen Temperaturen durch Kohlenstoff reduzieren. Dabei entstehen vor allem die entsprechenden Metalloxide und Schwefeldioxid. Für die Reduktion von Anhydrit ergibt sich folgende Gesamtgleichung:

$$\overset{+6}{2\,CaSO_4} + \overset{0}{C} \xrightarrow{1200\ ^\circ C} 2\,CaO + \overset{+4}{CO_2}\uparrow + 2\,\overset{+4}{SO_2}\uparrow \qquad Q = +130\ \text{kcal}$$

Während man bereits seit 1926 nach einem von Wolfgang J. Müller und H. Kühne entwickelten Verfahren Schwefeldioxid aus Anhydrit herstellt, gelang es 1951 den Nationalpreisträgern Dr. Bernhard Schätzel und Prof. Dr. Erich Thilo zwei Verfahren zur Verarbeitung des Kieserits zu entwickeln. ④

① Wie erklären Sie sich die Veränderung der Fuchsinlösung bei den Versuchen 52 und 53?

② Warum glüht der Pyrit beim Versuch 53 nach dem Eintreten der Reaktion weiter, auch wenn man ihn nicht weiter erhitzt?

③ Geben Sie die Gleichungen für die Verbrennung von Schwefel und Schwefelwasserstoff an!

④ Stellen Sie die Gleichung für die Reduktion des Kieserits durch Kohlenstoff auf!

⑤ Warum ist die proportionale Entwicklung der Schwefelsäureindustrie eine wichtige ökonomische Aufgabe jedes Industrielandes?

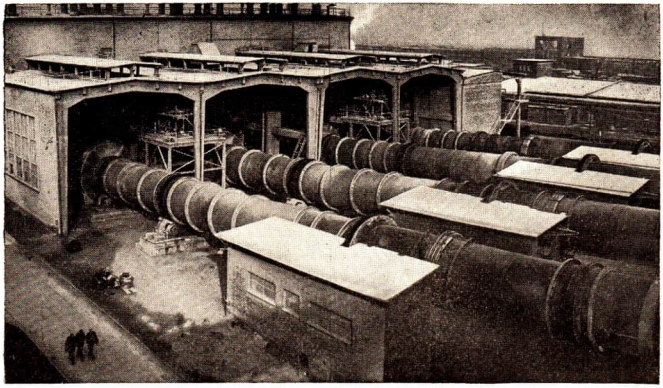
⑥ Zeichnen Sie ein Säulendiagramm der Entwicklung der Schwefelsäureproduktion unserer Republik! (↗ Chemie in Übersichten, S. 123)
Begründen Sie, warum die Angaben in SO_3- und nicht in H_2SO_4-Mengen erfolgen!

Nach der Befreiung unseres Landes vom Faschismus gehörte es zu den vordringlichsten Aufgaben unserer Volkswirtschaft, die Schwefelsäureindustrie auf der Grundlage heimischer Rohstoffe wieder aufzubauen und zu modernisieren. Zunächst wurde im 1. Fünfjahrplan die Gips-Schwefelsäure-Fabrik im VEB Farbenfabrik Wolfen aufgebaut, die nach ihrer Fertigstellung mehr als ein Viertel der Schwefelsäure unserer Republik erzeugte. Auf Grund der Erfolge dieser Anlage wurde danach der Bau der größten und modernsten Gips-Schwefelsäure-Fabrik im VEB Chemiewerk Coswig beschlossen. Man nutzte dabei die guten Erfahrungen der Anlagen im VEB Farbenfabrik Wolfen und verband sie mit den Erkenntnissen der modernen Steuerungs- und Regelungstechnik. Am 8. Mai 1960, dem 15. Jahrestag der Befreiung vom Faschismus, wurde die Produktion in der ersten Baustufe dieser größten und modernsten Schwefelsäureanlage unserer Republik aufgenommen. Durch die Anstrengungen der Arbeiter, Techniker und Ingenieure gelang es, die projektierte Tagesleistung von 125 t Schwefelsäure je Ofeneinheit heute bereits auf über 150 t zu steigern. ⑤

Durch die ständige Verbesserung der bestehenden sowie durch die Einführung moderner technologischer Hilfsmittel konnte der Arbeitsaufwand zur Herstellung der Schwefelsäure gleichzeitig erheblich verringert werden. Es wurde möglich, bei einer nahezu gleichbleibenden Anzahl von Arbeitskräften die Produktion zu erhöhen. Mehr als 60% der in unserer Republik erzeugten Schwefelsäure wird aus dem Anhydrit gewonnen. ⑥

In der Deutschen Demokratischen Republik wird meist das **Müller-Kühne-Verfahren** angewandt. Es ist nur dann rentabel, wenn man gleichzeitig das dabei entstehende Kalziumoxid zu Zement verarbeitet. Daher setzt man dem Anhydrit-Koks-Gemisch noch Ton, Sand und eine kleine Menge Eisenoxid als Zementbildner hinzu.

Die Ausgangsstoffe werden automatisch dosiert und dann in einer Mahltrocknungsanlage gemischt und getrocknet. Das Gemisch gelangt in 70 ··· 80 m lange **Drehrohröfen** (Abb. 72 und Abb. 73), die durch eine Kohlenstaub- oder Ölfeuerung beheizt werden. Die gemahlenen Feststoffe bewegen sich durch die Drehung des Ofens im Gegenstrom zu den Heizgasen abwärts. Am oberen Ofenende verläßt ein 700 °C heißes Gasgemisch den Ofen, das etwa 8% Schwefeldioxid enthält. Am unteren Ofenende werden die Zementklinker ausgetragen.



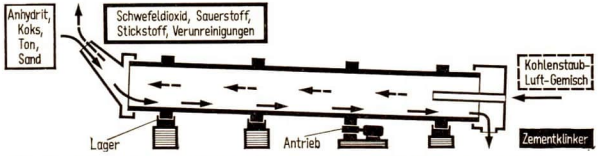


Abb. 72 Drehrohröfen zur Reduktion des Anhydrits im VEB Farbenfabrik Wolfen
Abb. 73 Drehrohrofen

Aus 1 t Anhydrit gewinnt man nach dem Müller-Kühne-Verfahren 0,60 t Zement und 0,45 t Schwefeldioxid. ①

▶ **Schwefeldioxid kann technisch durch Reduktion von Sulfatmineralien hergestellt werden. Beim Müller-Kühne-Verfahren verwendet man als Ausgangsstoff Anhydrit.**

Herstellung aus sulfidischen Erzen. Unter den sulfidischen Erzen kommt besonders **Pyrit FeS_2** 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 umfangreiche Lieferungen dieses Rohstoffs.
Bei der Herstellung von Schwefeldioxid wird Pyrit bei Luftzufuhr erhitzt. Diesen Vorgang bezeichnet man in der Technik auch als **Rösten des Pyrits.** Dabei wird das Eisen(II)-disulfid zu Schwefeldioxid und Eisen(III)-oxid oxydiert:

$$4\,FeS_2 + 11\,O_2 \rightarrow 2\,Fe_2O_3 + 8\,SO_2\uparrow \qquad Q = -822\ \text{kcal}$$

① Berechnen Sie die Ausbeute an Schwefeldioxid in Prozent, wenn man aus 1 t Anhydrit 0,45 t Schwefeldioxid gewinnt!

② Schreiben Sie die Gleichungen für das Rösten von Bleiglanz und Zinkblende auf!

③ Warum braucht man die technischen Pyritröstöfen nach dem Anfahren nicht mehr zu beheizen?

④ Welche Tagesmenge Schwefeldioxid liefert ein Röstofen, wenn 50 t 90%iger Pyrit abgeröstet werden?

⑤ Berechnen Sie, welche Gasmenge täglich bei 8% Schwefeldioxidgehalt durch den Röstofen gesaugt werden muß (Angaben ↗ Aufgabe 4)!

⑥ Woher kommen die Verunreinigungen in dem schwefeldioxidhaltigen Gas?

⑦ Erläutern Sie die Wirkungsweise eines Elektrogasreinigers!

Diese stark exotherme Reaktion liefert noch den Kiesabbrand, der als Eisen-(III)-oxid in Hüttenwerken weiterverarbeitet wird. Die technische Durchführung des Röstens kann in verschiedenen Ofentypen, wie **Etagenröstöfen, Drehrohrröstöfen** oder **Wirbelschichtröstöfen**, erfolgen. Allen Ofentypen ist gemeinsam, daß das Röstgut mit viel Luft erhitzt wird. Dabei entstehen als Abbrand Metalloxide sowie schwefeldioxidhaltiges Röstgas, das abgesaugt wird. ② ③ ④ ⑤

In unserer Republik werden im VEB Mansfeld Kombinat „Wilhelm Pieck" und im VEB Bergbau- und Hüttenkombinat „Albert Funk" Freiberg bei der Kupfer- beziehungsweise Zinkherstellung sulfidische Erze abgeröstet und zu Schwefelsäure weiterverarbeitet.

Chemiefaserwerke erzeugen vielfach die von ihnen benötigte Schwefelsäure auf der Grundlage von Pyrit selbst. In unserer Republik trifft dies für den VEB Chemiefaserwerk Schwarza „Wilhelm Pieck" und den VEB Chemiefaserwerk „Friedrich Engels" Premnitz zu.

▶ **Schwefeldioxid kann technisch durch Oxydation sulfidischer Erze hergestellt werden. Die Erze werden dabei durch Erhitzen im Luftstrom in Metalloxide und Schwefeldioxid umgewandelt.**

Aufbereitung des Synthesegases

Das technisch hergestellte schwefeldioxidhaltige Gas läßt sich noch nicht sofort zu Schwefeltrioxid umsetzen. Es muß zunächst gereinigt und getrocknet werden. Eine weitere wichtige Aufgabe ist die Kühlung des Synthesegases, damit die nasse Reinigung des Synthesegases möglichst wirkungsvoll erfolgen kann.

Der bei der Herstellung von Schwefeldioxid mitgerissene Staub würde sich in Rohrleitungen oder auf den Katalysatoren absetzen. Auch das beim Rösten sulfidischer Erze entstehende staubförmige Arsentrioxid As_2O_3 muß entfernt werden, da sonst die Katalysatoren nicht wirken. Solche Stoffe nennt man **Katalysatorgifte**. Das Entstauben erfolgt meist durch physikalische Methoden. Besonders bewährt haben sich Elektrogasreiniger und Waschtürme für die nasse Reinigung mit Wasser oder Schwefelsäure. ⑥ ⑦

Das schwefeldioxidhaltige Gas enthält außerdem noch Wasserdampf, der nach der Schwefeltrioxidbildung am Kontakt infolge Nebelbildung sich störend bemerkbar machen oder die Kontaktmasse zerstören würde. Den Wasserdampf entfernt man durch Waschen mit Schwefelsäure, deren Konzentration man durch einen automatischen Zulauf von Schwefelsäure konstant hält.
Um eine intensive Trocknung zu erreichen, arbeitet man mit Füllkörperkolonnen und läßt das schwefeldioxidhaltige Gas im Gegenstrom zu der Schwefelsäure durchströmen. ①

▶ **Das schwefeldioxidhaltige Gas muß vor seiner Weiterverarbeitung entstaubt und getrocknet werden.**

Katalytische Oxydation von Schwefeldioxid

Die Oxydation von Schwefeldioxid zu Schwefeltrioxid ist eine homogene Gasreaktion.

$$\overset{+4}{2\,SO_2} + O_2 \rightleftarrows \overset{+6}{2\,SO_3} \qquad Q = -45{,}2\ \text{kcal}$$

Die Reaktion ist umkehrbar. Deshalb läßt sich das Gleichgewicht unter bestimmten Reaktionsbedingungen nach der Seite des Schwefeltrioxids beeinflussen.
Die exotherme Reaktion wird in ihrer Ausbeute durch niedrige Temperaturen begünstigt. Schwefeldioxid und Sauerstoff reagieren für sich allein aber auch bei Temperaturen über 400 °C nur sehr langsam miteinander. Deshalb ist für eine schnelle Einstellung des Gleichgewichts die Gegenwart eines Katalysators notwendig. Die Tabelle 24 gibt einige Katalysatoren zur Schwefeltrioxidherstellung an.

Tabelle 24 Katalysatoren zur Oxydation von Schwefeldioxid

Name	Formel	optimale Temperatur in °C
Platin	Pt	400
Vanadin(V)-oxid	V_2O_5	420
Eisen(III)-oxid	Fe_2O_3	600

Platinkatalysatoren sind teuer und werden besonders leicht vergiftet. Deshalb verwendet man meist Vanadin(V)-oxid als Katalysator. ②
Eine Möglichkeit, die Ausbeute an Schwefeltrioxid zu beeinflussen, besteht auch in der Änderung der Konzentrationen der Ausgangsstoffe. Erhöht man die Konzentration des Sauerstoffs, steigt die Ausbeute an Schwefeltrioxid (Abb. 74). ③
Die Ausbeute an Schwefeltrioxid liegt hierbei so günstig, daß eine Druckerhöhung das Gleichgewicht nicht wesentlich beeinflussen würde. Außerdem ist die Volumenabnahme bei dieser Reaktion sehr gering, da ein Ausgangsstoff im Überschuß vorliegt. ④
Nach dem Prinzip von Le Chatelier-Braun und den Regeln für die Reaktions-

① Welche Aufgabe haben die Füllkörper in der Füllkörperkolonne?

② Überlegen Sie, welche Katalysatoren man bevorzugt verwenden wird, wenn man das Prinzip von Le Chatelier-Braun berücksichtigt!

③ Vergleichen Sie die theoretische Ausbeute bei der Ammoniaksynthese und bei der Schwefeltrioxidsynthese! Zu welchen Schlußfolgerungen kommen Sie?

④ Begründen Sie, warum das Gleichgewicht $2\,SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,SO_3$ druckabhängig ist!

⑤ Warum wird bei Verwendung von Luft an Stelle von Sauerstoff bei der Schwefeltrioxidsynthese die Volumenabnahme geringer?

⑥ Warum arbeitet man in der Technik bei der Schwefeltrioxidsynthese mit Luft und nicht mit Sauerstoff?

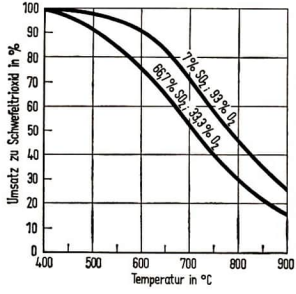


Abb. 74 Bildung von Schwefeltrioxid aus Schwefeldioxid-Sauerstoff-Gemischen

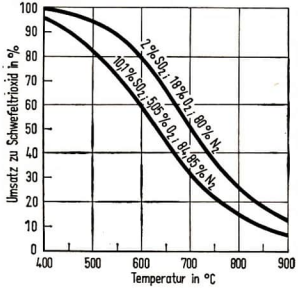


Abb. 75 Bildung von Schwefeltrioxid aus Schwefeldioxid-Luft-Gemischen

geschwindigkeit ergibt sich, daß eine optimale Ausbeute an Schwefeltrioxid bei 420 °C an Vanadin(V)-oxidkontakten bei einem Sauerstoffüberschuß möglich ist. Der Sauerstoff braucht nicht rein zu sein, man kann auch Luft im Überschuß hinzusetzen. Abbildung 75 gibt die Ausbeuten an Schwefeltrioxid bei Verwendung von Luft an Stelle von Sauerstoff an. In der Technik arbeitet man stets mit Luftüberschuß und erreicht eine Umsetzung von 98%. ⑤ ⑥

▶ **Durch katalytische Oxydation wird Schwefeldioxid mit einem Luftüberschuß bei 420 °C an Vanadin(V)-oxid-Katalysatoren zu Schwefeltrioxid umgewandelt.**

Aus den Reaktionsbedingungen ergeben sich die Forderungen für den Bau des **Kontaktofens** (Abb. 76 und 77). Da bei der Synthese kein Druck angewendet wird, kann der Kontaktofen im Vergleich zum Ammoniak-Syntheseofen dünnwandig gebaut sein. Er muß jedoch ein großes Volumen haben, da die Syn-

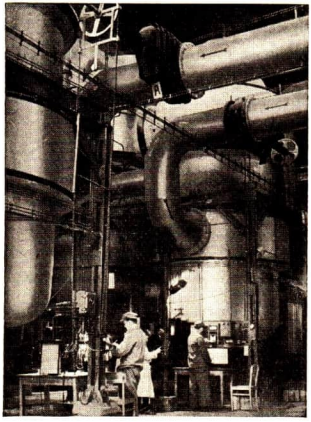


Abb. 76 Kontaktanlage im VEB Bergbau- und Hüttenkombinat „Albert Funk" Freiberg

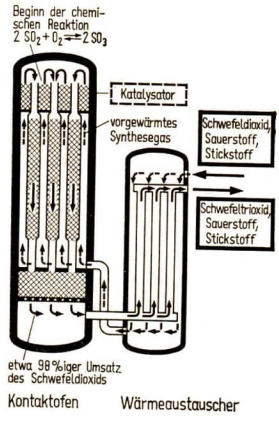


Abb. 77 Kontaktofen mit Wärmeaustauscher

thesegase etwa 2 s am Kontakt verweilen müssen, damit eine 98%ige Umsetzung erreicht wird. Um die lange Verweilzeit der Synthesegase am Kontakt zu ermöglichen, wird dieser je nach der Bauart des Ofens auf mehreren Horden oder in Horden und Röhren angeordnet. Da die Umsetzung zum Schwefeltrioxid eine exotherme Reaktion ist, muß die Temperatur im Ofen durch Wärmeaustausch mit den vorzuwärmenden Synthesegasen konstant gehalten werden. ①

Zu Beginn der Reaktion im Ofen läßt man das Synthesegas über einen ungekühlten Hordenkontakt streichen, da bei erhöhter Temperatur schneller Schwefeltrioxid gebildet wird. Anschließend strömt das Synthesegas durch Röhren mit den Katalysatoren, die von außen durch neueinströmendes Synthesegas gekühlt werden. In einem letzten Hordenkontakt wird vor dem Verlassen des Ofens der Rest des Schwefeltrioxids gebildet. ②

Das den Ofen mit 420 °C verlassende Gas wird in einem **Wärmeaustauscher** sofort unter 200 °C abgekühlt. Als Kühlmittel verwendet man das vorzuwärmende Synthesegas. ③

Da die katalytische Oxydation an festen Kontakten erfolgt, bezeichnet man das Verfahren zur Schwefelsäureherstellung, in dessen Mittelpunkt diese Reaktion steht, als **Kontaktverfahren.**

▶ **Der Kontaktofen zur Oxydation des Schwefeldioxids ist dünnwandig und hat ein großes Volumen. Der Katalysator ist auf Horden und in Röhren angeordnet. Im Kontaktofen und im angeschlossenen Wärmeaustauscher nutzt man das Gegenstromprinzip aus.**

① Vergleichen Sie die Reaktionsbedingungen und den Bau des Reaktionsapparates bei der Ammoniaksynthese und bei der Schwefeltrioxidsynthese!
Wie wird im Bau des Ofens den Reaktionsbedingungen entsprochen?

② Erklären Sie an Hand der Abbildung 77, wo und wie der Wärmeaustausch im Kontaktofen stattfindet!

③ Wie beeinflußt die schnelle Abkühlung des Schwefeltrioxids das Gleichgewicht zwischen Schwefeldioxid und Schwefeltrioxid?

④ Begründen Sie, warum man die Temperatur durch die Luftzufuhr steuern kann!

⑤ Warum löst man das Schwefeltrioxid in Schwefelsäure und nicht in Wasser?

⑥ Wie erklären Sie das Rauchen der Lösung von Schwefeltrioxid in Schwefelsäure?

⑦ Warum werden die Absorberabgase zu Sulfiten umgesetzt?

Da die optimale Ausbeute an Schwefeltrioxid auf Grund der exothermen Reaktion stark temperaturabhängig ist, ist man bestrebt, die optimalen Temperaturen möglichst einzuhalten. Hier spielen Steuerungs- und Regelungsvorgänge eine bedeutende Rolle. Die Temperatur kann durch Steuerung der Luftzufuhr zum Synthesegas geregelt werden. Steigt die Konzentration des den Kontaktofen erreichenden Synthesegases, dann steigt auch die Temperatur im Ofen. Wird nun zusätzlich Luft zum Synthesegas zugeführt, fällt die Schwefeldioxidkonzentration wieder und damit auch die Temperatur. ④
Thermoelemente messen die Temperaturen beim Eintritt des Synthesegases in den Kontaktofen. Je nach der gemessenen Temperatur wird die Menge der zuzuführenden Luft bestimmt. Die Dosierung kann manuell oder automatisch geschehen.

▶ **Bei der Herstellung der Schwefelsäure hat die Regelungstechnik große Bedeutung. Die Temperatur im Kontaktofen wird durch Luftdosierung gesteuert.**

Umsetzung von Schwefeltrioxid zu Schwefelsäure

Das Schwefeltrioxid wird auf 80 ··· 100 °C abgekühlt und in **Absorbertürme** geleitet. Das sind Füllkörpertürme, in denen das Schwefeltrioxid in Schwefelsäure gelöst wird. Bei diesem Vorgang wird Wärme frei. Die aus dem Turm abfließende Säure ist durch die Schwefeltrioxidaufnahme höher konzentriert als die auf den Turm aufgegebene Säure. Durch einen – möglicherweise automatisch gesteuerten – Wasserzulauf wird die ursprüngliche Konzentration wiederhergestellt. Erfolgt diese Wasserzugabe nicht, dann bildet sich **rauchende Schwefelsäure** (Oleum). ⑤ ⑥
Die Abgase der Absorber enthalten maximal 0,08 Vol.-% Schwefeltrioxid und 0,2 ··· 0,4 Vol.-% im Kontaktprozeß nicht umgesetztes Schwefeldioxid, das man durch Einleiten in Laugen zu Sulfiten umsetzt. ⑦

▶ **Das Schwefeltrioxid wird in konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Die entstehende Schwefelsäure wird dann durch gesteuerte Wasserzugabe auf die gewünschte Konzentration gebracht.**

Abbildung 78 zeigt ein Fließbild der technischen Herstellung der Schwefelsäure auf der Grundlage von Anhydrit.

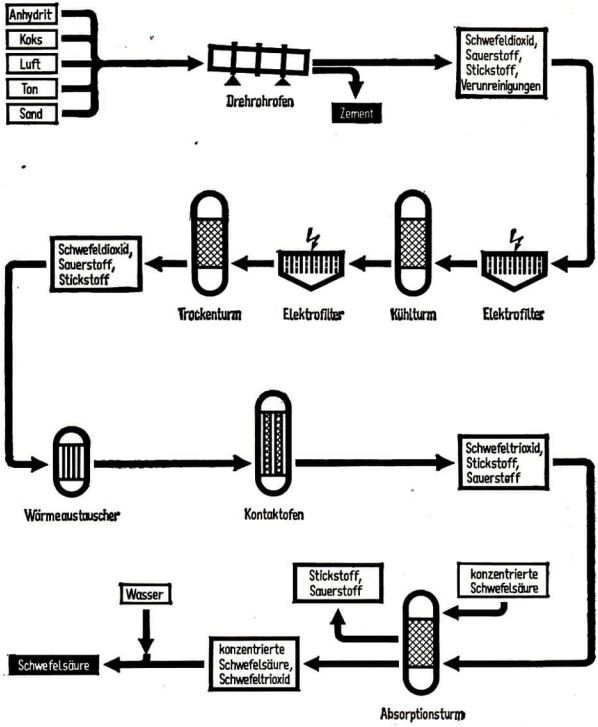


Abb. 78 Kontaktverfahren auf der Grundlage von Anhydrit

Oxydationsstufen des Schwefels 57

54

Vorsicht! Schwefelwasserstoff wird in eine wäßrige Schwefeldioxidlösung eingeleitet.

Schwefel ist ein Element, das in verschiedenen Oxydationszahlen auftreten kann (Tab. 25).

① Schreiben Sie die Reaktion von Schwefelwasserstoff mit Schwefeldioxid als Redoxgleichung!

② Geben Sie die Reaktion von Kupfer mit konzentrierter Schwefelsäure als Redoxgleichung an!

③ Welche Oxydationszahlen hat der Schwefel in Eisen(II)-sulfid und Schwefeldioxid?

④ Geben Sie eine Redoxgleichung an, in der Schwefeldioxid als Reduktionsmittel auftritt!

Tabelle 25 Oxydationszahlen des Schwefels

Oxydationszahl	−2	0	+2	+4	+6
■	H_2S CS_2 S^{2-}	S_8	SO	SO_2 H_2SO_3 SO_3^{2-}	SO_3 H_2SO_4 SO_4^{2-}

Je nach der Oxydationszahl verhalten sich die Schwefelverbindungen bei Redoxreaktionen sehr unterschiedlich. Die Verbindungen der Oxydationszahl −2 sind nur Reduktionsmittel, da sie keine weiteren Elektronen aufnehmen können.
Der Schwefelwasserstoff reduziert Schwefeldioxid zu Schwefel (Versuch 54): ①

$$2\,H_2S + SO_2 \rightarrow 2\,H_2O + 3\,S$$

Die Schwefelverbindungen der Oxydationszahl +6 können nur oxydierend wirken, da sie keine weiteren Elektronen abgeben können: ②

$$Cu + 2\,H_2SO_4 \rightarrow Cu^{2+} + SO_4^{2-} + 2\,H_2O + SO_2\uparrow$$

Elementarer Schwefel kann gegenüber Metallen als Oxydationsmittel und gegenüber Nichtmetallen als Reduktionsmittel wirken, wie folgende Beispiele zeigen: ③

$$Fe + S \rightarrow FeS$$

$$S + O_2 \rightarrow SO_2$$

Schwefelverbindungen der Oxydationszahl +4 sind meist Reduktionsmittel, in seltenen Fällen (Versuch 54) aber auch Oxydationsmittel. Das hängt von den Reaktionspartnern und Reaktionsbedingungen ab.
Je nach der Oxydationszahl und den Reaktionspartnern wirken die Schwefelverbindungen bei Redoxreaktionen oxydierend oder reduzierend: ④

Oxydationszahlen des Schwefels:

Oxydation →
−2 0 +2 +4 +6
← Reduktion

▶ **Schwefelverbindungen mit der Oxydationszahl −2 wirken reduzierend, mit der Oxydationszahl +6 oxydierend. Dagegen können Schwefel und seine Verbindungen mit den Oxydationszahlen 0, +2 und +4 Oxydations- oder Reduktionsmittel sein.**

Wiederholung 58

1. Vergleichen Sie die Eigenschaften des Schwefels mit denen der vier Nachbarelemente der VI. Hauptgruppe beziehungsweise der dritten Periode!
2. Zeichnen Sie ein vereinfachtes Modell des Schwefelwasserstoffmoleküls, bei dem Sie die Atommittelpunkte als Eckpunkte eines Dreiecks annehmen (↗ Abb. 63, S. 112). Die Abstände zwischen den Mittelpunkten der Schwefel- und Wasserstoffatome betragen 0,133 nm. Ermitteln Sie durch maßstabgerechte Zeichnung den Abstand der beiden Wasserstoffatome!
3. Legen Sie eine Tabelle der wichtigsten Wasserstoffverbindungen an! Vergleichen Sie die Bildung der Wasserstoffverbindungen des Stickstoffs, des Sauerstoffs, des Schwefels und der Halogene! Was kann man über die Beständigkeit dieser Verbindungen aussagen?
4. Die Bildung des Schwefelwasserstoffs aus den Elementen ist eine Gleichgewichtsreaktion. Begründen Sie mit Hilfe des Prinzips von Le Chatelier-Braun die Bedingungen, unter denen am günstigsten Schwefelwasserstoff entsteht!
5. Legen Sie eine Übersicht über die Nachweisreaktionen der wichtigsten Gase an! Welche Gase kann man durch Einleiten in Lösungen an der Bildung eines Niederschlags erkennen?
   Geben Sie die Gleichungen für diese Reaktionen an!
6. Berechnen Sie, welches sulfidische Erz den höchsten prozentualen Schwefelgehalt hat, und ordnen Sie die Erze nach steigendem Schwefelgehalt (↗ Tab. 21, S. 114)!
7. Berechnen Sie den Schwefelgehalt von 1 t Kupferschiefer, der 6% Kupferkies enthält!
   Wieviel 98%ige Schwefelsäure läßt sich theoretisch aus 1 t Kupferschiefer herstellen?
8. Welche Möglichkeiten Zinksulfid darzustellen kennen Sie?
   Geben Sie die Reaktionsgleichungen dafür an!
9. Legen Sie eine Tabelle über Herstellung, Eigenschaften und Verwendung des Schwefeldioxids und Schwefeltrioxids an!
10. Welche Elemente bilden mehrere Oxide? Ordnen Sie die Oxide in Reduktions- und Oxydationsmittel!
11. Warum muß man die Synthesegase bei katalytischen Prozessen besonders gut reinigen?
12. Warum bilden schweflige Säure und Schwefelsäure zwei Reihen von Salzen? Bilden Sie die Formeln der Hydrogensulfate und Sulfate der Elemente Natrium, Kalium, Kalzium, Aluminium und Zink!
13. Welche Arbeitsschutzmaßnahmen muß man beim Arbeiten mit konzentrierter Schwefelsäure beachten? Begründen Sie diese Maßnahmen!
14. Ein wasserlösliches Natriumsalz gab mit Bariumchloridlösung einen Niederschlag, der sich in verdünnter Salzsäure löste. Wenn man vorher Wasserstoffperoxidlösung zugab, entstand ein säureunlöslicher Niederschlag. Welches Salz lag vor?
15. Stellen Sie folgende Angaben zur Schwefelsäureherstellung auf Anhydritbasis nach dem Kontaktverfahren in einer Tabelle zusammen: Gliederung des chemisch-technischen Prozesses, wichtigste Apparaturen und deren Aufgabe, Reaktionsgleichungen.
16. Bei welchem Verfahren der Schwefeldioxidherstellung erhält man je Tonne Ausgangsstoff die größere Ausbeute an Schwefeldioxid?
17. Vergleichen Sie die technische Herstellung des Ammoniaks aus den Elementen mit der des Schwefeltrioxids aus Schwefeldioxid!
18. Begründen Sie, warum es in unserer Republik notwendig war, schnell eine leistungsfähige Schwefelsäureindustrie auf der Grundlage heimischer Rohstoffe aufzubauen!

Qualitatives analytisches Praktikum

Einführung 59

Die **qualitative Analyse** wird angewendet, um die Art der Bestandteile in unbekannten Substanzen oder die Anwesenheit einzelner Stoffe festzustellen. In vielen Betrieben werden zum Beispiel neu gelieferte Ausgangsstoffe und die Fertigprodukte in der Gütekontrolle analytisch untersucht.
Die Untersuchungsmethoden der qualitativen Analyse sind heute zahlreich und vielartig, sie beruhen aber alle auf chemischen oder physikalischen Eigenschaften, die für einen einzelnen Stoff oder auch für Stoffgruppen charakteristisch sind. Meist werden die Bestandteile von Stoffen mit Hilfe von **Nachweisreaktionen** ermittelt. Bei den Untersuchungen erhält man oft schon durch **Vorproben** erste Anhaltspunkte über einige Bestandteile der Analysensubstanz. Die Vorprobenreaktionen reichen jedoch zur Bestimmung meist nicht aus und müssen deshalb durch weitere Reaktionen zum Nachweis der Anionen und Kationen ergänzt werden. Dabei handelt es sich oft um Ionenreaktionen, die zu charakteristischen Niederschlägen (Fällungsreaktionen) oder Farbveränderungen (Farbreaktionen) führen.

▶ **Die qualitative Analyse dient zur Bestimmung unbekannter Stoffe. Zur Untersuchung werden Nachweisreaktionen eingesetzt.**

Im qualitativen analytischen Praktikum werden Experimente zu Nachweisreaktionen und zur Untersuchung unbekannter Substanzen ausgeführt, wobei Kenntnisse aus dem bisherigen Chemieunterricht anzuwenden sind. Jede experimentelle Aufgabe ist nur dann genau und ohne Gefahr zu lösen, wenn im wesentlichen folgende allgemeine Hinweise beachtet werden:

1. Man muß sich Klarheit über den theoretischen und praktischen Gehalt der gestellten Aufgaben verschaffen.
2. Der Lösungsweg, insbesondere die Reihenfolge der notwendigen Arbeiten, ist festzulegen.
3. Vor dem Experimentieren müssen alle in Frage kommenden Unfallgefahren und Unfallschutzmaßnahmen bekannt sein.
4. Das notwendige Arbeitsmaterial ist bereitzulegen.
5. Die praktische experimentelle Arbeit wird unter Beachtung aller Maßnahmen zur Vorbereitung auf das Experiment, insbesondere der Unfallschutzmaßnahmen, durchgeführt.
6. Die Ergebnisse des Experiments werden in einem Versuchsprotokoll aufgeschrieben.

Reaktion mit Lackmus

55 Verdünnte Salzsäure, Schwefelsäure, Natriumhydroxid- und Kaliumhydroxidlösung werden mit rotem und blauem sowie mit neutralem Lackmuspapier geprüft. ①

56 Lösungen von Kalziumchlorid, Ammoniumchlorid, Natrium- und Kaliumkarbonat in Wasser sind mit blauem, rotem und neutralem Lackmuspapier sowie mit Universalindikatorpapier zu prüfen. ① ②

57 Eine Aufschlämmung von Kalziumoxid wird mit blauem, rotem und neutralem Lackmuspapier geprüft! ① ③

58 Von unbekannten Substanzen sind die wäßrigen Lösungen auf basische oder saure Reaktion zu prüfen! ④

Die basische oder saure Reaktion einer Lösung deutet auf die Anwesenheit von Basen, Säuren oder solchen Salzen hin, die in wäßriger Lösung hydrolysieren. Basische Reaktion wird durch einen Überschuß an Hydroxid-Ionen, saure durch einen Überschuß an Wasserstoff-Ionen hervorgerufen. ⑤
Der Nachweis erfolgt als Farbreaktion mit Indikatoren, zum Beispiel Lackmus und Universalindikator.

Flammenfärbung

59 In die nichtleuchtende Flamme eines schräg gestellten Brenners (Abb. 79) werden an einem ausgeglühten Magnesiastäbchen kleine Mengen von flüchtigen Kalium-, Kalzium- und Natriumsalzen gebracht. Die Flamme ist jeweils direkt und durch das Kobaltglas zu betrachten! ⑥ ⑦

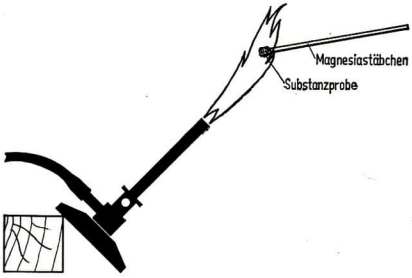


Abb. 79 Flammenfärbung

60 In die nichtleuchtende Flamme des schräg gestellten Brenners wird an einem sauberen Magnesiastäbchen ein Gemisch von Natrium- und Kaliumchlorid gebracht. Die Flamme ist direkt und durch ein Kobaltglas zu betrachten!

61 Unbekannte Salze werden auf Flammenfärbung untersucht!

Bei Erwärmung flüchtiger Natrium-, Kalium- und Kalziumverbindungen, wie zum Beispiel die Chloride, in der nichtleuchtenden Flamme des Brenners ent-

① Begründen Sie, warum bei den Versuchen 55 ··· 57 in jedem Falle entweder neutrales oder rotes und blaues Lackmuspapier bei der Prüfung einer Lösung auf basische oder saure Reaktion benutzt werden müssen!

② Erklären Sie a) die basische Reaktion einer Kaliumkarbonatlösung,
b) die saure Reaktion einer Kalziumchloridlösung! (↗ Chemie in Übersichten, S. 36)

③ Welche Ionen liegen in der Lösung von Versuch 57 vor?

④ Nennen Sie Möglichkeiten zum Nachweis der basischen und sauren Reaktion! (↗ Chemie in Übersichten, S. 86)

⑤ Nennen Sie jeweils die Ionen, die a) in verdünnter Schwefelsäure, Salpetersäure und Schwefelwasserstofflösung, b) in Ammoniak-, Natriumhydroxid- und Bariumhydroxidlösung vorkommen! Welche dieser Ionen sind für die Reaktion der Lösung entscheidend?

⑥ Weshalb muß der Brenner bei der Prüfung auf Flammenfärbung schräg gestellt werden?

⑦ Wie erzeugt man eine nichtleuchtende Brennerflamme?

⑧ Nennen Sie Elemente, deren Verbindungen charakteristische Flammenfärbungen zeigen!

⑨ Erklären Sie, warum Kobaltglas gelbes Licht absorbiert!

stehen **Flammenfärbungen**. Sie lassen sich mit Hilfe des Atombaus erklären. Durch Energiezufuhr erhalten Elektronen dieser Metalle ein höheres Energieniveau. Die Energie wird aber wieder abgegeben, so daß sich die Elektronen schließlich im ursprünglichen Energiezustand befinden. Die Farbe der Flamme ist für jedes betreffende Element charakteristisch (Versuch 59). ⑧

Element	Natrium	Kalium	Kalzium
Flammenfärbung	gelb	rotviolett	ziegelrot

Die Substanzen werden mit Hilfe eines Magnesiastäbchens in die Flamme gebracht. Das Stäbchen muß vor jeder Untersuchung in konzentrierte Salzsäure getaucht und so lange geglüht werden, bis keine Substanzreste mehr vorhanden sind. Die Proben befeuchtet man mit etwas analysenreiner Salzsäure, ehe sie an das Magnesiastäbchen gebracht werden. Dadurch erhält man beim praktischen Arbeiten mit Sicherheit flüchtige Verbindungen.
Die gelbe Flammenfärbung des Natriums tritt schon bei Anwesenheit nicht wägbarer Spuren von Natrium auf. Wägbare Mengen Natrium in einem Stoff liegen nur dann vor, wenn die Flammenfärbung für einige Zeit anhält. Dieser Hinweis ist besonders zu beachten, wenn das Element Natrium bei der Untersuchung unbekannter Substanzen nicht durch weitere Reaktionen nachgewiesen wird.
Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Natrium-, Kalium- beziehungsweise Kalzium-Ionen überdeckt die Gelbfärbung die rotviolette beziehungsweise ziegelrote Farbe. Kobaltglas absorbiert die gelbe Strahlung. Bei Betrachtung durch ein Kobaltglas kann man daher die Flammenfärbung der anderen Stoffe sehen. Diese Entscheidung erfordert allerdings einige Übung und ist nicht sehr sicher (Versuch 60). ⑨

Einwirkung von Salzsäure

62 ▼
63 ▼

Zu verschiedenen Karbonaten ist tropfenweise Salzsäure zu geben! ①

Kalziumkarbonat wird mit etwas Salzsäure versetzt. Das entweichende Kohlendioxid leitet man in Kalzium- oder Bariumhydroxidlösung ein (Abb. 80).

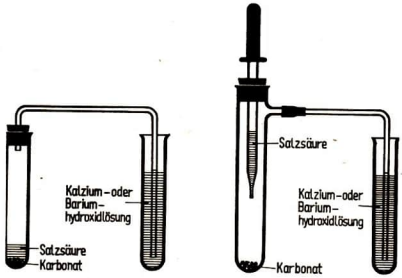


Abb. 80 Karbonatprobe mit Salzsäure und Kohlendioxid-Nachweis

64 ▼

Unbekannte Feststoffe sind auf Anwesenheit von Karbonaten zu prüfen!

Karbonate reagieren mit starken Säuren unter Kohlendioxidentwicklung:

$$CaCO_3 + 2\,H^+ \rightarrow Ca^{2+} + H_2O + CO_2\uparrow$$

Bei der Prüfung auf Karbonate verwendet man meistens Salzsäure. Die Anwesenheit größerer Mengen eines Karbonats führt zu einer heftigen Gasentwicklung. Durch den Nachweis des Gases als Kohlendioxid wird eindeutig erkannt, daß die Untersuchungssubstanz Karbonat enthält. Dazu leitet man das entstehende Gas in Kalzium- oder Bariumhydroxidlösung: ② ③ ④ ⑤

$$Ca^{2+} + 2\,OH^- + H_2O + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + \underbrace{2\,H^+ + 2\,OH^-}_{2\,H_2O}$$

Die Prüfung auf Karbonate ist eine unerläßliche Vorprobe, weil diese Stoffe bei der Herstellung einer Lösung für die nachfolgende Hauptuntersuchung häufig zersetzt werden und deshalb nicht mehr zu erkennen sind.

Einwirkung von starken Hydroxidlösungen

65 ▼

Vorsicht! Ammoniumsulfat und Proben anderer Ammoniumsalze werden in kleinen Bechergläsern mit konzentrierter Natrium- oder Kaliumhydroxidlösung übergossen. Die Bechergläser sind mit Uhrglasschalen abzudecken, auf deren Unter- und Oberseite angefeuchtetes rotes Lackmuspapier kreuzförmig aufgelegt ist. ⑥

66 ▼

Vorsicht! Ammoniumsalze werden mit konzentrierter Natriumhydroxidlösung übergossen. Ein mit konzentrierter Salzsäure befeuchteter Glasstab ist über das Reaktionsgemisch zu halten!

① Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für die Einwirkung von Salzsäure auf Natrium-, Kalzium- und Kupfer(II)-karbonat als ausführliche Ionengleichung!

② Nennen Sie Beispiele für Verdrängungsreaktionen! (↗ Chemie in Übersichten S. 32)

③ Versuchen Sie, Gründe dafür zu finden, daß man zur Prüfung auf Karbonat meistens Salzsäure wählt!

④ Mineralien werden häufig nur mit einigen Tropfen Salzsäure auf Karbonatgehalt geprüft. Warum kann man in diesem Fall bei kräftigem Aufschäumen auf die Anwesenheit von Karbonaten schließen? Überlegen Sie zur Beantwortung der Frage zunächst, welche Verdrängungsreaktionen bei Mineralien auftreten können!

⑤ Entwickeln Sie die chemische Gleichung für die Reaktion von Kohlendioxid mit Bariumhydroxidlösung!

⑥ Leiten Sie die Ionengleichungen für die Untersuchung der Ammoniumverbindungen aus den Beispielen des Versuches 65 ab!

⑦ Ermitteln Sie Gemeinsamkeiten im Reaktionsablauf bei der Prüfung auf Karbonate und auf Ammoniumverbindungen!

⑧ Welche Reaktion ist die Voraussetzung für die Blaufärbung des Lackmuspapiers beim Nachweis des Ammoniaks (Ionengleichung)?

⑨ Stellen Sie die chemische Gleichung für den Nachweis des Ammoniaks mit Chlorwasserstoff auf! Welcher Stoff verursacht bei diesem Nachweis einen weißen Rauch?

67 ▼ *Vorsicht!* Unbekannte Stoffe sind auf Ammoniumverbindungen zu prüfen.

68 ▼ *Vorsicht!* Verschiedene Düngemittel werden auf ihren Gehalt an Ammoniumverbindungen geprüft.

Durch Behandlung mit konzentrierter Natrium- oder Kaliumhydroxidlösung wird aus Ammoniumsalzen durch eine Verdrängungsreaktion Ammoniak frei. ⑦

$$NH_4^+ + OH^- \rightarrow NH_3 + H_2O$$

▶ **Vorsicht! Beim Arbeiten mit den stark ätzenden, konzentrierten Hydroxidlösungen Schutzbrille tragen! Spritzer mit viel Wasser abspülen und mit verdünnter Äthansäure (Essigsäure) neutralisieren!**

Das entstehende Ammoniak kann durch Reaktion mit feuchtem, rotem Lackmuspapier oder mit Chlorwasserstoff nachgewiesen werden (↗ S. 76).
In der analytischen Praxis legt man das feuchte Lackmuspapier auf die Ober- und Unterseite einer Uhrglasschale auf, weil sich so die Verfärbung des Lackmuspapiers auf der Unterseite besser mit der sich nicht ändernden Farbe des Papiers auf der Oberseite vergleichen läßt. Das ist bei kleinen Mengen der Ammoniumsalze in der Untersuchungssubstanz besonders angebracht. Der Nachweis von Ammoniak mit Chlorwasserstoff kann zusätzlich ausgeführt werden. Die Prüfung auf Ammoniumverbindungen ist aus den gleichen Gründen wie die Prüfung auf Karbonate eine notwendige Vorprobe. ⑧⑨

Nachweis von Chlorid-Ionen

69 Lösungen verschiedener Chloride werden mit Salpetersäure und einigen Tropfen Silbernitratlösung versetzt. Die entstehenden Niederschläge sind mit verdünnter Ammoniaklösung zu behandeln. ①

70 Natriumchlorid-, Natriumkarbonat-, Natriumsulfat- und Natriumnitratlösungen sowie verdünnte Salzsäure werden mit einigen Tropfen Silbernitratlösung versetzt. Dann wird etwas Salpetersäure zugegeben. ②

71 Leitungs- und Brunnenwasser sind auf Chlorid-Ionen zu prüfen.

72 Unbekannte Substanzen sind auf Chlorid-Ionen zu prüfen. Sofern die Stoffe in fester Form vorliegen, stellt man vor dem Nachweis Lösungen her.

Chlorid-Ionen werden in einer Lösung durch Zugabe von Silber-Ionen nachgewiesen, nachdem man mit Salpetersäure angesäuert hat. Dabei verläuft eine Fällungsreaktion. Chlorid-Ionen und Silber-Ionen bilden weißes, in Wasser schwerlösliches Silberchlorid, das sich auch in Salpetersäure nicht löst. ① ③

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl\downarrow$$

Niederschläge und Fällungen, die durch Reaktion von Silber-Ionen mit anderen Anionen als Chlorid-Ionen entstehen, lösen sich dagegen in Salpetersäure. ② Silberchlorid schwärzt sich unter Lichteinwirkung und ist in verdünnter Ammoniaklösung löslich.
Diese Eigenschaften können als Bestätigung für die Richtigkeit des Nachweises von Chlorid-Ionen benutzt werden.

Nachweis von Sulfat-Ionen

73 Lösungen verschiedener Sulfate werden mit verdünnter Salzsäure und einigen Tropfen Bariumchloridlösung versetzt! ④

74 Zu verdünnter Schwefelsäure, Natriumnitrat-, Natriumsulfat-, Natriumkarbonat- und Natriumchloridlösung gibt man einige Tropfen Bariumchloridlösung. Danach setzt man verdünnte Salzsäure zu. ⑤

75 Unbekannte Substanzen werden auf die Anwesenheit von Sulfat-Ionen geprüft.

Sulfat-Ionen bilden in Lösung mit Barium-Ionen einen weißen kristallinen Niederschlag, der sich in Salzsäure praktisch nicht löst:

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4\downarrow$$

Andere bariumhaltige Niederschläge lösen sich in Salzsäure. ⑥
Bei der praktischen Durchführung dieser Nachweisreaktion ist zu beachten, daß Bariumsulfat zunächst meist sehr feinkristallin und mit bloßem Auge kaum sichtbar ausfällt. Man muß deshalb erst einige Sekunden warten, bis ein deutlicher Niederschlag erkennbar wird.

① Formulieren Sie die ausführlichen Ionengleichungen für die Umsetzung von Silbernitratlösung mit Natriumchlorid-, Magnesiumchlorid-, Kupfer(II)-chlorid- und Eisen(III)-chloridlösung!

② Geben Sie die verkürzte Ionengleichung für die Fällung von Karbonat-Ionen durch Silber-Ionen an!
Formulieren Sie die Gleichung für das Auflösen des Silberkarbonatniederschlags in Salpetersäure! Prüfen Sie das Verhalten des Niederschlags bei Einwirkung von Salpetersäure experimentell!

③ Warum ist das Ansäuern mit Salpetersäure eine wichtige Voraussetzung für einen eindeutigen Chloridnachweis?

④ Welche Salze verbleiben in Lösung, wenn man Bariumchloridlösung zu a) Kaliumsulfatlösung, b) Kupfer(II)-sulfatlösung und c) Ammoniumsulfatlösung gibt? Stellen Sie die entsprechenden chemischen Gleichungen auf!

⑤ Welche Stoffe entstehen bei der Reaktion von verdünnter Schwefelsäure beziehungsweise Natriumkarbonatlösung mit Bariumchloridlösung als Niederschlag?
Begründen Sie, daß man beim Nachweis von Sulfat-Ionen als Bariumsulfat mit Salzsäure ansäuern muß! Könnten auch andere Säuren zum Ansäuern benutzt werden? Versuchen Sie Ihre Antwort allgemeingültig zu formulieren!

⑥ Formulieren Sie die Ionengleichung für das Auflösen des Bariumkarbonatniederschlags in Salzsäure!

⑦ Entwickeln Sie die Reaktionsgleichungen für die Umsetzung von Kalziumchloridlösung mit Natriumkarbonat und Kaliumkarbonatlösung!

⑧ Stellen Sie die Ionengleichung für die Lösung des Kalziumkarbonatniederschlags in Säuren auf!

⑨ Wie könnte man entscheiden, ob ein Niederschlag, der bei Zusatz von Kalzium-Ionen zu einer Lösung entsteht, ein Kalziumkarbonat- oder ein Kalziumsulfatniederschlag ist?

Nachweis von Karbonat-Ionen

76 ▼ Lösungen von Natrium- und Kaliumkarbonat werden mit Kalziumchloridlösung geprüft.

77 ▼ Verdünnte und konzentrierte Natriumsulfat-, Natriumchlorid- und Natriumnitratlösungen werden mit Kalziumchloridlösung versetzt.

Karbonat-Ionen verbinden sich mit Kalzium-Ionen zu einem weißen, schwer löslichen Niederschlag von Kalziumkarbonat ⑦:

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

In Säuren löst sich der Niederschlag unter Kohlendioxidentwicklung auf. ⑧
Wenn Sulfat-Ionen in genügend großer Konzentration vorliegen, bilden sie mit Kalzium-Ionen ebenfalls einen Niederschlag. Er löst sich jedoch in verdünnten Säuren nicht. Die Ergebnisse dieses Karbonatnachweises dürfen nur im Zusammenhang mit den Ergebnissen der Vorproben (↗ S. 140) zu einer endgültigen Aussage über die Anwesenheit von Karbonat-Ionen benutzt werden. ⑨

Nachweis von Nitrat-Ionen

78 *Vorsicht!* Auf Uhrglasschalen gibt man zu einem kleinen Eisen(II)-sulfatkristall nacheinander 3 Tropfen verdünnte Schwefelsäure, 2 Tropfen Salpetersäure, Natrium- und Ammoniumnitratlösung sowie jeweils 5 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure (Abb. 81). (↗ Versuch 35, S. 106)

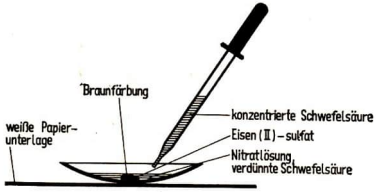


Abb. 81 Nachweis von Nitrat-Ionen (Halbmikrotechnik)

79 *Vorsicht!* Lösungen von Natriumchlorid und Natriumsulfat werden in der gleichen Weise wie im Versuch 78 untersucht.

80 *Vorsicht!* Feste Nitrate, Chloride und Sulfate werden mit etwas Kupferpulver (oder Kupferspänen) gemischt. Dann gibt man einige Tropfen konzentrierte Schwefelsäure dazu. ①

81 Unbekannte Stoffe werden auf ihren Nitratgehalt untersucht.

Nitrat-Ionen werden durch eine Farbreaktion nachgewiesen. Führt man den Nachweis im Reagenzglas aus (↗ Versuch 35), so bildet sich bei vorsichtigem Arbeiten an der Grenzfläche zwischen der gelösten zu untersuchenden Substanz und der konzentrierten Schwefelsäure ein violett-brauner Ring.

▶ **Vorsicht! Beim Arbeiten mit der stark ätzenden konzentrierten Schwefelsäure ist besonders vorsichtig zu verfahren und die Schutzbrille zu tragen!**

Dieser Nachweis kann durch einige andere Anionen, zum Beispiel Nitrit-Ionen, gestört werden. Solche Ionen sind jedoch in den Substanzen, die in diesem Praktikum untersucht werden, nicht enthalten. Aus festen Nitraten läßt sich Salpetersäure mit konzentrierter Schwefelsäure austreiben und mittels Kupfer zu nitrosen Gasen reduzieren.

Kationennachweise 62

Nachweis von Kalium-Ionen

82 *Vorsicht!* Zu verdünnten Kaliumchlorid-, Kaliumkarbonat- und Kaliumsulfatlösungen werden in der Kälte einige Tropfen 30%ige Perchlorsäure gegeben. ②

83 *Vorsicht!* Natrium-, Kalium-, Kalzium-, Ammonium- und Eisen(II)-sulfatlösung werden mit einigen Tropfen 30%iger Perchlorsäure versetzt. ②

84 *Vorsicht!* Unbekannte Substanzen werden auf ihren Gehalt an Kalium-Ionen untersucht.

① Formulieren Sie die Gleichungen für die Umsetzung von Natriumnitrat und Kaliumnitrat mit Schwefelsäure und Kupferpulver!

② Formulieren Sie die ausführlichen Ionengleichungen für die Fällungsreaktionen bei den Versuchen 82 und 83!

③ Welche Maßnahmen sind zu empfehlen, wenn die Vorprobe die Anwesenheit von Kalium-Ionen erwarten läßt? Beachten Sie dazu die Konzentration, unter der sich der Kalium-Nachweis mit Sicherheit ausführen läßt!

④ Geben Sie die Formeln von a) Natriumäthandiat und b) Magnesiumäthandiat an!

⑤ Formulieren Sie die ausführlichen Ionengleichungen für die durchgeführten Nachweisreaktionen in den Versuchen 85 und 86! Leiten Sie aus diesen Gleichungen die allgemeine (verkürzte) Ionengleichung für den Kalziumnachweis ab!

⑥ Warum muß man bei analytischen Untersuchungen unbedingt destilliertes Wasser als Lösungsmittel verwenden?

Kalium-Ionen werden durch Fällung mit Perchlorat-Ionen ClO_4^- nachgewiesen. Es entsteht ein weißer, in der Kälte schwerlöslicher Niederschlag von Kaliumperchlorat:

$$K^+ + ClO_4^- \rightarrow KClO_4\downarrow$$

Zu dieser Fällungsreaktion verwendet man 30%ige Perchlorsäure $HClO_4$, die man der Untersuchungslösung in der Kälte zusetzt.

▶ **Vorsicht! Beim Arbeiten mit Perchlorsäure Schutzbrille tragen! Perchlorathaltige Lösungen niemals eindampfen oder einengen. Explosionsgefahr!**

Der Nachweis wird von anderen Metall-Kationen nicht gestört, wenn man in saurer Lösung arbeitet. Schwierigkeiten können bei zu geringer Konzentration der zu prüfenden Stoffe in der Lösung auftreten. ③

Nachweis von Kalzium-Ionen

85 ▼ Man fügt zu Kalziumchlorid- und Kalziumnitratlösung einige Tropfen einer Lösung von Ammonium- oder Kaliumäthandiat-(Kaliumoxalat-)lösung. Zu einem Teil des Niederschlags wird Äthansäure (Essigsäure), zu einem anderen Salzsäure gegeben. ④ ⑤

86 ▼ Lösungen verschiedener Natrium-, Kalium-, Kalzium-, Ammonium- und Eisen(II)-salze werden mit einigen Tropfen Ammonium- oder Kaliumäthandiatlösung versetzt. ⑤

87 ▼ Unbekannte Substanzen sind auf ihren Gehalt an Kalzium-Ionen zu prüfen.

88 ▼ Untersuchen Sie Leitungswasser auf die Anwesenheit von Kalzium-Ionen! ⑥

Kalzium-Ionen reagieren mit Äthandiat-Ionen (Oxalat-Ionen) $C_2O_4^{2-}$ zu einem weißen kristallinen Niederschlag von Kalziumäthandiat (Kalziumoxalat) CaC_2O_4:

$$Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} \rightarrow CaC_2O_4\downarrow$$

Der Niederschlag ist in Äthansäure (Essigsäure) nicht, in starken Säuren jedoch leichtlöslich. Die zu untersuchende Lösung muß deshalb stets neutral oder äthansauer sein. Feste Substanzen sind vor dem Nachweis zu lösen. In Wasser sehr schwerlösliche Substanzen werden in verdünnter Salzsäure gelöst. Die Lösungen müssen vor dem Kalziumnachweis neutralisiert werden.
Die Äthandiat- (Oxalat-) Ionen fügt man der zu untersuchenden Lösung mit den Reagenzien Äthandisaure- (Oxalsäure-) oder Ammoniumäthandiat- (Ammoniumoxalat-)lösung hinzu. Die Äthandisäure (Oxalsäure) $H_2C_2O_4$ ist eine organische Säure. Ihre Salze heißen Äthandiate (Oxalate).
Kalzium-Ionen ergeben auch mit Karbonat-Ionen und in großer Konzentration mit Sulfat-Ionen Niederschläge. Diese Reaktionen werden zuweilen auch als Nachweis benutzt. ①

Nachweis von Eisen-Ionen

89 ▼ Eisen(III)-chloridlösung wird mit etwas Salzsäure und einigen Tropfen Kalium- oder Ammoniumthiozyanatlösung versetzt.

90 ▼ Die Lösung eines eisenhaltigen Salzes wird mit Natriumhydroxidlösung versetzt. Man schüttelt und gibt dann verdünnte Salzsäure hinzu.

91 ▼ Lösungen unbekannter Stoffe sind auf Eisen-Ionen zu prüfen!

92 ▼ Leitungswasser ist auf Eisengehalt zu prüfen!

93 ▼ 1 ml Eisen(III)-thiozyanatlösung werden mit Wasser verdünnt, bis die rote Farbe gerade in Gelb übergeht. Die Hälfte dieser Lösung wird mit Eisen(III)-chloridlösung, der Rest mit Kaliumthiozyanatlösung versetzt.

Eisen(III)-Ionen können durch eine Farbreaktion nachgewiesen werden. Sie verbinden sich mit Thiozyanat-Ionen SCN^- zu Eisen(III)-thiozyanat $Fe(SCN)_3$, das blutrot gefärbt ist:

$$Fe^{3+} + 3\ SCN^- \rightarrow Fe(SCN)_3$$

Diese Reaktion ist außerordentlich empfindlich, so daß mit ihr auch Spuren von Eisen(III)-Ionen zu erkennen sind. Die Thiozyanat-Ionen sind in den Reagenzien Kalium- und Ammoniumthiozyanatlösung enthalten. Die Thiozyanate sind die Salze der Thiozyanwasserstoffsäure HSCN.
Bei dieser Nachweisreaktion wird die zu prüfende Lösung mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert. Eisen(II)-Ionen müssen vor dem Nachweis zu Eisen(III)-Ionen oxydiert werden. Das ist mit einigen Tropfen mindestens 15%iger Wasserstoffperoxidlösung möglich.
Bei Zugabe von Hydroxidlösungen zu Eisen(II)-Ionen entsteht ein Niederschlag von Eisen(II)-hydroxid:

$$Fe^{2+} + 2\ OH^- \rightarrow Fe(OH)_2\downarrow$$

Das Eisen(II)-hydroxid wird bei Berührung mit dem Sauerstoff der Luft sofort zu braunem Eisen(III)-hydroxid oxydiert:

$$4\ Fe(OH)_2 + O_2 + 2\ H_2O \rightarrow 4\ Fe(OH)_3$$

Eisen(III)-hydroxid entsteht auch, wenn Eisen(III)-Ionen mit Hydroxid-Ionen reagieren. Eisen(III)-hydroxid ist in verdünnten Säuren löslich. ②③④

① Geben Sie die Ionengleichungen für die Umsetzung von Kalzium-Ionen mit Karbonat- und Sulfat-Ionen an! Wieso kann die Anwesenheit dieser Anionen in der Ausgangssubstanz Störungen des Kalzium-Ionennachweises hervorrufen?

② Entwickeln Sie die Formeln folgender Salze:
a) Ammoniumthiozyanat,
b) Kaliumthiozyanat,
c) Aluminiumthiozyanat.

③ Geben Sie die Oxydation von Eisen(II)-Ionen durch Wasserstoffperoxid auf der Grundlage der Elektronenübertragung an!

④ Zur Oxydation des Eisen(II)-Ions könnte man auch Salpetersäure benutzen. Versuchen Sie zu begründen, warum Wasserstoffperoxid vielfach besser geeignet ist!

⑤ Die Analysensubstanzen können in diesem Praktikum nur folgende Ionen enthalten:

Na^+, K^+, Ca^{2+}, NH_4^+, $Fe^{3+}(Fe^{2+})$, Cl^-, CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, NO_3^-.

Stellen Sie alle möglichen Verbindungen aus diesen Ionen zusammen!
Versuchen Sie, soweit möglich, für diese Verbindungen charakteristische Eigenschaften anzugeben!

⑥ Welche Verbindungen können vorliegen, wenn ein Teil der Analysensubstanz unlöslich ist? Lassen sich diese Verbindungen unterscheiden? (nur die bei Aufgabe 5 genannten Ionen sind möglich)

Untersuchung unbekannter Substanzen 63

Die Vorprobenreaktionen und Nachweisreaktionen für Anionen und Kationen werden zur Untersuchung unbekannter Substanzen in sinnvoller Weise zu einem Untersuchungsgang kombiniert. Im Untersuchungsgang ist eine bestimmte Reihenfolge der Arbeitsgänge festgelegt, die man einhalten muß, um zum Ziel zu kommen.
Die Untersuchung unbekannter Substanzen beginnt mit einer Voruntersuchung, der sich die Hauptuntersuchung anschließt.

Voruntersuchung

In der Voruntersuchung werden Vorproben, Löslichkeitsversuche und Prüfungen der äußeren Beschaffenheit durchgeführt. Daraus ergeben sich Hinweise auf die mögliche Anwesenheit von Stoffen in der Untersuchungssubstanz.
Die Voruntersuchungen beginnen mit der Feststellung der äußeren Beschaffenheit. Dabei sind Aggregatzustand, Farbe, Kristallform, Geruch, hygroskopische Eigenschaften und Erkennbarkeit einzelner Bestandteile der Analysensubstanz zu prüfen. Häufig geben solche Eigenschaften bereits Anhaltspunkte über die Bestandteile der Substanz. ⑤⑥
Nachweisreaktionen zeigen nur, welche Ionen in einer Substanz enthalten sind. Aus der Farbe, Löslichkeit und Kristallform können manchmal Vermutungen über die Zusammengehörigkeit der Ionen in der Analysensubstanz

abgeleitet werden. Sichere Kenntnisse über die physikalischen Eigenschaften der Stoffe sind dafür Voraussetzung.
Nach der Betrachtung der äußeren Beschaffenheit ist die Analysensubstanz gut zu durchmischen und in drei etwa gleiche Teile zu trennen. Je ein Teil wird für die weitere Vor- und Hauptuntersuchung benutzt. Der Rest dient als Reserve für eventuelle Nachprüfungen. Für jede Reaktion ist stets nur ein Teil der Analysensubstanz einzusetzen.
Die Substanz wird auf ihre Löslichkeit untersucht. Als Lösungsmittel verwendet man zunächst destilliertes Wasser. Ein eventuell unlöslicher Rest kann abfiltriert und seine Löslichkeit zunächst in verdünnter Salzsäure und danach, wenn nötig, auch noch in Salpetersäure untersucht werden.
Aus der Löslichkeit sind häufig weitere Hinweise über die vorliegenden Stoffe zu erhalten.
Nun wird die Analysensubstanz mit Hilfe der Vorprobenreaktionen untersucht. Man prüft die Reaktion der wäßrigen Lösung (↗ S. 139) und anschließend die Flammenfärbung (↗ S. 139). Die Anwesenheit von Ammoniumverbindungen wird in diesem Untersuchungsgang bereits auf Grund der entsprechenden Vorprobe (↗ S. 140) endgültig festgestellt. Auch auf die Anwesenheit von Karbonat kann ebenfalls mit großer Sicherheit geschlossen werden (↗ S. 140). ① ② ③

Hauptuntersuchung

Die Ergebnisse der Hauptuntersuchung sind die wesentlichen Unterlagen für endgültige Aussagen über die qualitative Zusammensetzung der Analysensubstanz. In vielen Fällen kann man aber nicht mit Sicherheit aussagen, welche Verbindungen in der Analysensubstanz vorhanden sind; es kann nur auf mögliche Verbindungen aus den Bestandteilen geschlossen werden.
Die bereitgestellte Menge Analysensubstanz für die Hauptuntersuchung wird in etwa der zehnfachen Menge destilliertem Wasser gelöst. Den wasserunlöslichen Rückstand filtriert man ab, wäscht ihn nochmals mit destilliertem Wasser aus und löst ihn in verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure. Die Lösungen des Rückstandes sind vorsichtig zu neutralisieren. Der Äquivalenzpunkt wird erkannt, indem man die Base in kleinen Mengen zugibt und danach stets Tropfen der Lösung mit einem Glasstab auf Indikatorpapier gibt. Der gelöste Rückstand ist gesondert von dem löslichen Teil der Substanz zu untersuchen. ④ ⑤ ⑥
Die einzelnen Nachweisreaktionen für Anionen und Kationen werden nebeneinander ausgeführt, das heißt, kleine Proben der Lösung füllt man in Reagenzgläser, in denen jeweils auf ein Ion zu prüfen ist.

Versuchsprotokoll zur qualitativen Analyse

Über die Untersuchung unbekannter Stoffe ist ein Protokoll anzufertigen. In ihm sind alle Feststellungen bei jedem Arbeitsschritt kurz aber eindeutig festzuhalten. Das folgende Muster eines solchen Protokolls gibt gleichzeitig noch einmal die notwendigen Arbeitsschritte bei der qualitativen Analyse an.

① Reagiert die Analysensubstanz stark basisch oder sauer, so können bestimmte Ionen später kaum noch nachgewiesen werden. Welche Ionen sind das? Erklären Sie diese Erscheinung!

② Unter welchen Voraussetzungen kann aus der Flammenfärbung mit großer Sicherheit auf die Anwesenheit von Natrium geschlossen werden?

③ Warum kann man bei der Vorprobe Karbonat finden, in der Hauptuntersuchung aber keine Fällung beim Prüfen auf Karbonationen erhalten?

④ Geben Sie an, welches Ion beim Lösen der Substanz in Salz- oder Salpetersäure zersetzt wird!

⑤ Auf welches Ion kann
a) in der salzsauren
b) in der salpetersauren
Lösung nicht geprüft werden?

⑥ Welche Hydroxidlösung ist für die Neutralisation der salzsauren oder salpetersauren Lösung nicht zu wählen, damit keine Störungen der Kationennachweise auftreten?

⑦ Begründen Sie, warum Karbonat nur in der Voruntersuchung nachgewiesen werden konnte!

Protokoll zur qualitativen Analyse

Aufgabe: Untersuchung einer unbekannten Substanz

Voruntersuchung

Arbeitsschritt	Ergebnis der Prüfung	Aussage über vorhandene Bestandteile
1. Beschaffenheit der Substanz	grauweißes Kristallpulver Lupe: Weiße und grüngraue Teilchen	
2. Löslichkeit	teilweise in Wasser löslich; Rückstand graugrün, löslich in Salzsäure unter Gasentwicklung	**vermutlich Eisen-Ionen und Karbonat-Ionen**
3. Reaktion der wäßrigen Lösung	neutral	
4. Flammenfärbung	intensiv gelb, länger anhaltend; mit Kobaltglas: negativ	**Natrium**
5. Reaktion mit Salzsäure	Gasentwicklung; Kohlendioxid	**Karbonat-Ionen CO_3^{2-}** ⑦
6. Reaktion mit starken Hydroxidlösungen	negativ	

Hauptuntersuchung

Nachweis von	Ergebnis der Prüfung		Aussage über Bestandteile
	in wäßriger Lösung	in der Lösung des Rückstandes	
Chlorid-Ionen	negativ	negativ	
Sulfat-Ionen	negativ	negativ	
Karbonat-Ionen	negativ	negativ	
Nitrat-Ionen	**positiv**	negativ	**Nitrat-Ionen NO_3^-**
Kalium-Ionen	negativ	negativ	
Kalzium-Ionen	negativ	negativ	
Eisen-Ionen	negativ	**positiv**	**Eisen(II)-Ionen Fe^{2+}**

Bestandteile der Analysensubstanz

Anionen: CO_3^{2-}, NO_3^-

Kationen: Na^+; Fe^{2+}

Quantitatives analytisches Praktikum

Einführung 64

Die quantitative Analyse bestimmt die Menge der Bestandteile, die in einer Substanz enthalten ist. Sie wird in der Forschung und in der Industrie angewendet, um zum Beispiel Aufschlüsse über die Formel von Verbindungen zu erhalten oder die gleichbleibende Güte von Ausgangsstoffen und Produkten festzustellen beziehungsweise zu garantieren.
Die quantitativen analytischen Arbeiten beruhen zu einem wesentlichen Teil auf den Eigenschaften der bereits bekannten Bestandteile einer Untersuchungssubstanz und sind deshalb meist erst nach den Aussagen der qualitativen Analyse möglich. Die Arbeitsmethoden zur quantitativen Analyse sind ebenfalls sehr zahlreich und verschiedenartig. Eine Methode ist die **Neutralisationsanalyse**, nach der man zum Beispiel die Konzentration von Säuren und Hydroxidlösungen bestimmt, indem man die Menge des Stoffes quantitativ erfaßt, die zur Neutralisation gebraucht wird. An diese experimentellen Arbeiten schließen sich Berechnungen an, die von einer bekannten Konzentration ausgehen.

▶ **Die quantitative Analyse untersucht die mengenmäßige Zusammensetzung von Substanzen.**

Konzentrationsmaße 65

Lösungen sind vollständige Mischungen zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel. Als gebräuchlichstes Lösungsmittel in der quantitativen Analyse dient Wasser. Der Gehalt von Lösungen an gelöstem Stoff wird durch **Konzentrationsmaße** angegeben.

Masseprozent und Volumenprozent

Den Anteil des gelösten Stoffes in einer Lösung kann man in Prozenten angeben. Als Konzentrationsmaße werden dazu Masseprozent oder Volumenprozent verwendet.
Häufig sind mit diesen Konzentrationsmaßen Berechnungen auszuführen (↗ S. 78 und S. 101).
Sind Lösungen eines bestimmten Prozentgehaltes aus Lösungen mit einem höheren Gehalt durch Verdünnen oder Mischen mit niedriger konzentrierten

Lösungen herzustellen, so kann das Mischungsverhältnis der Bestandteile mit Hilfe des Mischungskreuzes gefunden werden (↗ S. 121). ①

Molarität

94 4 g Natriumhydroxid werden in einen 1-l-Meßkolben eingewogen und in etwa 800 ml Wasser gelöst. Dann ist bis zur Ringmarke aufzufüllen.

95 2,9 g Natriumchlorid werden in einen 250-ml-Meßkolben eingewogen und wie in Versuch 94 gelöst.

Bei der **Molarität** wird ebenfalls von der Masse des gelösten Stoffes ausgegangen, die jedoch in Molen ausgedrückt ist. Sie wird im Gegensatz zu den Masseprozenten nicht zur Masse der Lösung, sondern zum Volumen (1 l) in Beziehung gesetzt. Man versteht daher unter Molarität m die in 1 l Lösung enthaltene Anzahl Mole des gelösten Stoffes.
Eine 1 m-Natriumhydroxidlösung (1 molare Lösung) enthält demnach je Liter Lösung 1 Mol (40 g) Natriumhydroxid und 1 l 0,2 m-Schwefelsäure (0,2 molare Lösung) hat einen Gehalt von 0,2 Mol (19,6 g) Schwefelsäure. ② ③ ④

$$\text{Molarität } m = \frac{a \text{ Mol gelöster Stoff}}{b \text{ l Lösung}}$$

Zur Herstellung einer Lösung bestimmter Molarität wägt man in einen Meßkolben 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 (↗ S. 158).
Bei der Berechnung von molaren Lösungen kann man von der gegebenen Definitionsgleichung der Molarität ausgehen.
Häufig muß jedoch die Anzahl der Mole erst gesondert nach der Beziehung

$$a \text{ Mole} = \frac{c \text{ g gelöster Stoff}}{1 \text{ Mol gelöster Stoff in g} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

ermittelt werden. Dann ist es zweckmäßig, diese Beziehung mit der Definitionsgleichung zusammenzufassen:

$$\text{Molarität } m = \frac{c \text{ g gelöster Stoff}}{b \text{ l Lösung} \cdot 1 \text{ Mol gelöster Stoff in g} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

Die Berechnungen können nach der folgenden Anleitung vorgenommen werden: ⑤ ⑥

1. Ermitteln der Unbekannten
2. Auflösen der Gleichung

$$\text{Molarität } m = \frac{c \text{ g gelöster Stoff}}{b \text{ l Lösung} \cdot 1 \text{ Mol gelöster Stoff in g} \cdot \text{mol}^{-1}}$$ nach der Unbekannten

3. Einsetzen der bekannten und gesuchten Größen
4. Berechnung der Unbekannten
5. Formulierung des Ergebnisses

① Es sollen hergestellt werden: a) 20%ige Salzsäure aus 10%iger durch Zugabe konzentrierter Salzsäure (35%ig), b) 15%ige Schwefelsäure aus 5%iger durch Zugabe konzentrierter Schwefelsäure (96%ig). Ermitteln Sie das Mischungsverhältnis!

② Wieviel Gramm Substanz sind a) 1 Mol Salzsäure, b) 1 Mol Kalziumhydroxid, c) 2 Mole Natriumchlorid, d) 3 Mole Aluminiumsulfat? (↗ Chemie in Übersichten, S. 15, 16)

③ Wieviel Gramm Substanz sind zur Herstellung von 1 l folgender Lösungen einzuwägen: a) 2 *m*-Kaliumhydroxidlösung, b) 0,1 *m*-Schwefelsäure, c) 0,5 *m*-Natriumchloridlösung?

④ Wieviel Mole sind a) 40 g Natriumhydroxid, b) 0,34 g Natriumkarbonat, c) 14,6 g Chlorwasserstoff?

⑤ Berechnen Sie die Molarität folgender Lösungen: a) 24,5 g H_2SO_4 in 500 ml Lösung, b) 10 g NaOH in 200 ml Lösung, c) 15 g $BaCl_2$ in 100 ml Lösung!

⑥ Wieviel Gramm Substanz sind zur Herstellung der folgenden Lösungen notwendig: a) 1 l 0,02 *m*-Schwefelsäure, b) 500 ml 0,5 *m*-Natriumhydroxidlösung, c) 50 ml 0,01 *m*-Kalziumchloridlösung?

⑦ Erklären Sie an Hand der Reaktionsgleichungen, daß man zur Neutralisation von je 10 ml 1 *m*-Salzsäure und 1 *m*-Schwefelsäure 10 ml beziehungsweise 20 ml 1 *m*-Natriumhydroxidlösung benötigt!

⑧ Warum können molare Lösungen in einfachen Volumenverhältnissen untereinander reagieren, Lösungen gleicher Masseprozente aber nicht?

⑨ a) 1 Mol (40 g) Natriumhydroxid sollen mit Chlorwasserstoff und mit Schwefelsäure vollständig umgesetzt werden. Wieviel Mole Säure sind jeweils notwendig? Vergleichen Sie mit den relativen Molekülmassen der Stoffe. Belegen Sie die Aussage, daß nicht alle molaren Lösungen in einfachen Volumenverhältnissen reagieren. b) Führen Sie die gleichen Betrachtungen für die Umsetzung von 63 g Salpetersäure mit Kaliumhydroxid und mit Kalziumhydroxid durch!

In einem Mol eines jeden 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*-Natriumhydroxidlösung neutralisiert. Zur Neutralisation von 10 ml 1 *m*-Schwefelsäure würde man 20 ml 1 *m*-Natriumhydroxidlösung benötigen. Lösungen gleichen Gehaltes in Masseprozenten können sich nicht in dieser Weise umsetzen. ⑦ ⑧

Normalität

Nicht alle Stoffe verbinden sich im Verhältnis 1:1 ihrer relativen Atom- beziehungsweise Molekülmassen. Zum Beispiel reagiert 1 Mol Schwefelsäure bei der Neutralisation mit 2 Molen Natriumhydroxid. Für Neutralisationsanalysen zum Beispiel ist es jedoch vorteilhaft, wenn man davon ausgeht, daß sich äquivalente[1] (gleichwertige) Stoffmengen umsetzen. ⑨

Äquivalente Stoffmengen werden bestimmt, indem man zunächst die **Äquivalentmasse** berechnet. Sie ist ebenso wie die relative Atommasse beziehungs-

[1] aequus (lat.) = gleich; valere (lat.) = vermögen

weise Molekülmasse eine unbenannte Verhältniszahl. Man erhält die Äquivalentmasse eines Stoffes, indem die relative Atommasse beziehungsweise Molekülmasse durch die Wertigkeit dividiert wird, mit der dieser Stoff bei einer Reaktion auftritt. Bei Neutralisationsreaktionen ergibt sich die Wertigkeit der Hydroxide aus der Anzahl der Hydroxid-Ionen, die Wertigkeit der Säure aus der Anzahl der Wasserstoff-Ionen in der Formel. Bei Redoxreaktionen wird sie aus der Änderung der Oxydationszahlen abgeleitet.

▶ $$\text{Äquivalentmasse} = \frac{\text{relative Molekülmasse (bzw. relative Atommasse)}}{\text{Wertigkeit}}$$

Alle Elemente und Verbindungen haben stets nur eine bestimmte Atom- oder Molekülmasse. Je nach der betätigten Wertigkeit können sie jedoch verschiedene Äquivalentmassen besitzen. ① ②
Tabelle 26 gibt eine Übersicht über die Äquivalentmassen einiger Verbindungen.

Tabelle 26 Molekül- und Äquivalentmassen einiger Verbindungen

Verbindung	Formel	Molekülmasse	Wertigkeit	Äquivalentmasse
Salzsäure	HCl	36,5	I	36,5
Schwefelsäure	H_2SO_4	98,0	II	49,0
Natriumhydroxid	NaOH	40,0	I	40,0
Kalziumhydroxid	$Ca(OH)_2$	74,1	II	57,5
Eisen(II)-chlorid	$FeCl_2$	126 8	II	63,4
Eisen(III)-chlorid	$FeCl_3$	162,3	III	54,1

Ähnlich wie den Begriff Mol aus der relativen Molekülmasse leitet man von der Äquivalentmasse den Begriff **Grammäquivalent (Val)** ab. ③ ④

▶ $$\text{Grammäquivalent (Val)} = \frac{\text{1 Mol (bzw. Grammatom) in g}}{\text{Wertigkeit}}$$

Alle Stoffe verbinden sich im Verhältnis ihrer Grammäquivalente. Die gleichwertigen Stoffmengen in Lösungen, die sich zum Beispiel bei Neutralisationsanalysen umsetzen, werden in Grammäquivalenten des gelösten Stoffes je Liter Lösung angegeben. Man bezeichnet dieses Konzentrationsmaß als **Normalität**. Lösungen bestimmter Normalität heißen **Normallösungen**. Meistens werden einfach normale (1 *n*) und zehntelnormale Lösungen (0,1 *n*) verwendet. Eine 0,1 *n*-Schwefelsäure zum Beispiel enthält 0,1 Val, das heißt 4,9 g Schwefelsäure in 1 l Lösung. Bei einwertigen Stoffen wie Salzsäure oder Natriumhydroxidlösung stimmt die Konzentration molarer und normaler Lösungen überein.

▶ $$\text{Normalität } n = \frac{a \text{ Val gelöster Stoff}}{b \text{ l Lösung}}$$

Normallösungen werden in gleicher Weise wie molare Lösungen hergestellt (↗ S. 152 und S. 158). Die einzuwägenden Stoffmengen sind jedoch beim selben Stoff nicht immer gleich. Wenn ein genaues Einwägen nicht möglich ist, weil Gase aus der Luft aufgenommen werden oder andere Umsetzungen statt-

① Bestimmen Sie die Wertigkeit der Verbindungen bei folgenden Reaktionen: a) Kaliumhydroxid reagiert mit Salzsäure, b) Kalziumhydroxid reagiert mit Salpetersäure, c) Bariumhydroxid reagiert mit Schwefelsäure, d) Natriumhydroxid reagiert mit schwefliger Säure!

② Bestimmen Sie die Äquivalentmassen von: a) Wasserstoff, b) Sauerstoff, c) Salpetersäure, d) Kohlensäure, e) Kalziumhydroxid, f) Natriumsulfat!

③ Wieviel Gramm Substanz ist ein Grammäquivalent (Val): a) Brom, b) Zink, c) Salzsäure, d) Wasser, e) Kupfer(I)-chlorid?

④ Wieviel Gramm sind: a) 5 Val Schwefelsäure, b) 0,1 Val Natriumhydroxidlösung, c) 1,5 Val Kaliumsulfat?

⑤ Wieviel Gramm Substanz sind zur Herstellung folgender Lösungen notwendig: a) 1 l 0,5 *n*-Natriumhydroxidlösung, b) 500 ml 0,2 *n*-Silbernitratlösung, c) 1 l 0,1 *n*-Schwefelsäure?

⑥ Geben Sie die Molarität und Normalität von Lösungen an, die in 1 l folgende Substanzen enthalten: a) 73 g Chlorwasserstoff, b) 4,9 g Schwefelsäure, c) 13,7 g Bariumhydroxid!

⑦ Wie kann man folgende Lösungen durch Verdünnen herstellen? a) 0,1 *n*-Salzsäure aus 1 *n*-Salzsäure, b) 0,5 *n*-Schwefelsäure aus 1 *n*-Schwefelsäure, c) 0,01 *n*-Natriumhydroxidlösung aus 2 *n*-Natriumhydroxidlösung.

finden, so wird eine annähernd genaue Menge eingewogen und anschließend ein Korrekturfaktor *f* ermittelt, den man bei der Anwendung der Lösung berücksichtigt.

Die Berechnungen mit Normallösungen sind den Berechnungen von molaren Lösungen ähnlich. Es ist auch hier zweckmäßig, die Berechnung der Anzahl Grammäquivalente aus der Masse des gelösten Stoffes in die Definitionsgleichung der Normalität einzubeziehen.

$$a \text{ Val} = \frac{c \text{ g gelöster Stoff}}{1 \text{ Val gelöster Stoff in g} \cdot \text{val}^{-1}}$$

Setzt man nun in die Definitionsgleichung ein, so erhält man für die Normalität:

$$\text{Normalität } n = \frac{c \text{ g gelöster Stoff}}{b \text{ l Lösung} \cdot 1 \text{ Val gelöster Stoff in g} \cdot \text{val}^{-1}}$$

Bei der Berechnung läßt sich eine Anleitung verwenden (↗ S. 164). ⑤ ⑥ ⑦

In der Tabelle 27 sind die Konzentrationsmaße gegenübergestellt.

Tabelle 27 Übersicht über einige Konzentrationsmaße

Konzentrationsmaß	Angabe des gelösten Stoffes	bezogen auf
Masseprozent	Masse in Gramm	100 g Lösung
Volumenprozent	Volumen in Milliliter	100 ml Lösung
Molarität	in Mol	1 l Lösung
Normalität	in Val (Grammäquivalent)	1 l Lösung

Die Neutralisationsanalyse ist ein quantitatives Analysenverfahren, bei dem die unbekannte Konzentration von Säuren oder Hydroxidlösungen durch vollständige Neutralisation dieser Lösungen und nachfolgende Berechnungen bestimmt wird. Die Neutralisation führt man je nach der Art der unbekannten Lösung auf **alkalimetrischem** oder **azidimetrischem** Wege durch. Bei der **Alkalimetrie** wird die unbekannte Konzentration von Hydroxidlösungen durch Zugabe von Säuren bekannter Konzentration bestimmt. Bei der **Azidimetrie** ermittelt man die Konzentration von Säuren durch Zusatz von Hydroxidlösungen.

Das Wesen eines jeden Neutralisationsvorgangs besteht in der Vereinigung von Wasserstoff- und Hydroxid-Ionen zu Wassermolekülen: ①

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

Die Vorgänge bei der Neutralisationsanalyse sollen am Beispiel der Neutralisation von 0,1 *n*-Natriumhydroxidlösung mit 0,1 *n*-Salzsäure näher betrachtet werden. Die 0,1 *n*-Natriumhydroxidlösung reagiert stark basisch. Das kann durch den *p*H-Wert angegeben werden, der in diesem Falle 13 ist. Bei tropfenweiser Zugabe von Salzsäure reagieren die Wasserstoff-Ionen der Säure mit den Hydroxid-Ionen der Natriumhydroxidlösung unter Bildung von Wasser. Daher ändert sich auch der *p*H-Wert der Lösung. ②

Die Änderung des *p*H-Wertes in Abhängigkeit von der Zugabe der Säure beziehungsweise Hydroxidlösung ist aus Neutralisationskurven ersichtlich

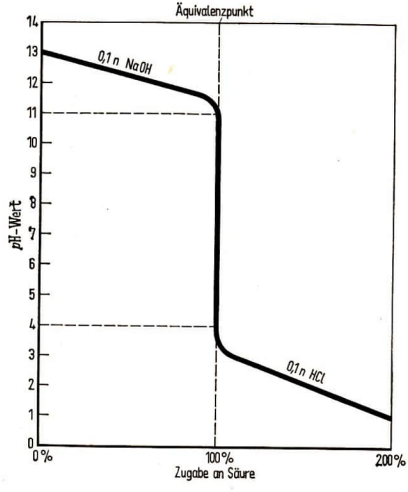


Abb. 82
Neutralisationskurve für die Reaktion von Salzsäure und Natriumhydroxidlösung

① Stellen Sie für folgende Neutralisationsvorgänge die ausführlichen Ionengleichungen auf: a) Salzsäure reagiert mit Natriumhydroxidlösung, b) Salpetersäure reagiert mit Kaliumhydroxidlösung, c) Schwefelsäure reagiert mit Bariumhydroxidlösung! Zeigen Sie, daß in allen Fällen die gleiche Reaktion abläuft!

② Informieren Sie sich über den *p*H-Wert! (↗ Chemie in Übersichten, S. 37)

③ Charakterisieren Sie die Reaktion von Lösungen mit dem *p*H-Wert: a) 12, b) 2, c) 7, d) 9,3, e) 4,8, f) 6,7!

④ Nennen Sie alle Ihnen bekannten Indikatoren und geben Sie deren Farben im sauren, basischen und neutralen Bereich an!

(Abb. 82). Aus dem Verlauf der Neutralisationskurve für die Umsetzung von Natriumhydroxidlösung mit Salzsäure ist zu entnehmen, daß sich der *p*H-Wert zunächst allmählich verändert, bis die Menge der zugegebenen Salzsäure der Menge der vorliegenden Hydroxidlösung äquivalent ist. Die Neutralisation erreicht damit den **Äquivalenzpunkt.** Weitere, selbst geringe Säurezugabe bewirkt nun, daß sich der *p*H-Wert sprunghaft um viele Werte (*p*H-Werte 11 ··· 4) ändert und dann allmählich weiter absinkt. Die saure Reaktion überwiegt. ③

Das Erreichen des Äquivalenzpunktes und damit des Endpunktes der Neutralisation kann man mit Indikatoren erkennen. Sie ändern ihre Farbe innerhalb von Umschlagsbereichen, die durch bestimmte für jeden Indikator spezifische *p*H-Werte begrenzt sind (Tab. 28).

Für Neutralisationsanalysen sind nur solche Indikatoren geeignet, deren Umschlagsbereiche im senkrechten Teil der Neutralisationskurve liegen (↗ Tab. 28). Der Farbwechsel ist dann gut erkennbar und tritt plötzlich auf. ④

In der Forschung und Technik bedient man sich jedoch auch anderer Verfahren zur Bestimmung des Äquivalenzpunkts, zum Beispiel elektrischer

Tabelle 28 Einige Indikatoren mit ihren Umschlagsbereichen

Indikator	Farbe im sauren Gebiet	Farbe im basischen Gebiet	Umschlagsbereich in *p*H-Werten	Anwendung zur Neutralisation	
Methylorange	rot	orange	3,1 ··· 4,4		schwache Säure/ starke Base
Methylrot	rot	gelb	4,4 ··· 6,2	starke Säure/ starke Base	
Lackmus	rot	blau	5,0 ··· 8,0		
Phenolphthalein	farblos	rot	8,0 ··· 10,0		starke Säure/ schwache Base

Messungen. Sie lassen sich leicht automatisieren. Dadurch kann bei häufig wiederkehrenden Neutralisationsanalysen die Arbeitsproduktivität erheblich gesteigert werden.

▶ **Das Wesen der Neutralisation besteht in der Bildung von Wasser aus Wasserstoff- und Hydroxid-Ionen. Der Ablauf des Neutralisationsvorgangs kann graphisch in der Neutralisationskurve dargestellt werden.**

Meßgeräte 67

Zur Durchführung von Neutralisationsanalysen werden Meßgeräte benötigt, denn es sollen genau abgemessene Lösungen von Säuren und Basen miteinander reagieren. Als Meßgeräte dienen **Meßkolben, Büretten und Pipetten.** Vom richtigen Gebrauch und der pfleglichen Behandlung dieser Geräte hängt die Genauigkeit der Analysenergebnisse wesentlich ab.

Der **Meßkolben** dient zum Herstellen der Normallösungen.

Die ringförmige, eingeätzte Eichmarke am Hals des Kolbens gibt die Höhe an, bis zu der man den Meßkolben genau zu füllen hat, damit eine bestimmte Flüssigkeitsmenge enthalten ist. Das Volumen bis zur Eichmarke ist auf dem Kolben angegeben.

Nachdem man die Substanz in den sauberen Meßkolben gegeben hat, füllt man zunächst mit destilliertem Wasser bis etwa 2 cm unter der Eichmarke auf. Weiteres Wasser gibt man dann vorsichtig mit der Pipette zu.

Der Flüssigkeitsstand muß sehr sorgfältig abgelesen werden. Es ist zu beachten, daß die Flüssigkeitsoberfläche bei benetzenden Flüssigkeiten, zum Beispiel Wasser, durch Adhäsion an den Gefäßwänden nach oben gezogen wird und ein Meniskus entsteht. In der Regel wird an der Unterseite des Meniskus abgelesen (Abb. 83). Dabei muß die Eichmarke sich genau in Augenhöhe befinden. Bei einer Ringmarke muß die Eichmarke als waagerechter Strich erscheinen. ① ②

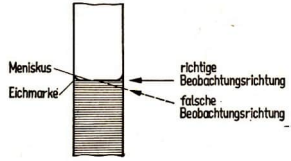




Abb. 83
Der Flüssigkeitsstand wird an der Eichmarke abgelesen

Abb. 84 Bürette mit Schellbachstreifen zur Erleichterung des Ablesens

Die **Bürette** wird verwendet, um die Normallösung langsam in die Lösung unbekannter Konzentration einfließen zu lassen und das Volumen der verbrauchten Normallösung zu messen. Vor dem Arbeiten ist die Bürette mit destilliertem Wasser auszuspülen. Dazu füllt man bei geschlossenem Hahn 10 ml Wasser ein und verschließt die obere Öffnung der Bürette mit einem Gummistopfen. Dann wird das Hahnküken festgehalten und die Bürette langsam hin- und hergeschwenkt. Nachdem das Wasser abgeflossen ist, spannt man die Bürette vorsichtig in eine Stativklemme oder in den Bürettenhalter

① Erläutern Sie das Herstellen von Normallösungen!

② Warum ist eine Normallösung für die direkte Verwendung bei der Analyse nicht mehr geeignet, wenn versehentlich Wasser bis über die Ringmarke des Meßkolbens eingefüllt worden ist?

③ Warum können Reste von destilliertem Wasser in der Bürette die späteren Meßergebnisse verfälschen?

④ Begründen Sie, daß das zweimalige Spülen der Bürette mit der Normallösung zweckmäßig ist!

⑤ Benutzen Sie zum Abmessen von a) 20 ml Lösung besser als eine 20-ml- oder zweimal eine 10-ml-Vollpipette, b) 8 ml Lösung besser eine Meßpipette oder drei Vollpipetten zu 5 ml, 2 ml beziehungsweise 1 ml? Begründen Sie Ihre Entscheidung!

ein. Das restliche destillierte Wasser, das die Meßergebnisse verfälschen würde, entfernt man, indem die Bürette vor der Benutzung zweimal mit 5 ··· 10 ml der betreffenden Normallösung durchspült wird. Die Normallösung wird durch einen Trichter eingefüllt. ③ ④

Man gibt so viel Normallösung in das Bürettenrohr, bis die Flüssigkeitssäule einige Millimeter über die oberste (Null-)Marke hinausreicht. Dann läßt man die Lösung langsam ablaufen, bis die Nullmarke genau erreicht ist. Beim Ablesen ist auf die richtige Betrachtungsrichtung zu achten (↗ S. 158).

Damit das Meßergebnis möglichst genau wird, muß man nach jeder Flüssigkeitsentnahme aus der Bürette etwa 30 s bis zum Ablesen warten. Diese Zeit ist erforderlich, damit an der Bürettenwand haftende Flüssigkeit nachfließen und im Meßergebnis mit berücksichtigt werden kann. Besonders gut kann der Flüssigkeitsstand bei **Büretten mit Schellbachstreifen** abgelesen werden. Dieser Streifen verläuft auf der Rückseite der Bürette senkrecht auf weißem Grund (Abb. 84). Nach Abschluß der Arbeiten wird die Bürette mit Leitungswasser gereinigt und mit destilliertem Wasser nachgespült. Der Hahn ist leicht mit Hahnfett einzureiben.

Mit der **Pipette** wird das Volumen einer Flüssigkeit gemessen und anschließend in andere Gefäße übertragen. Bei der Neutralisationsanalyse kann man dazu **Vollpipetten** verwenden. ⑤

Die Pipette wird vor Gebrauch mit destilliertem Wasser gespült. Man saugt das Wasser mit dem Mund an und läßt es dann wieder in ein bereitgestelltes Becherglas ablaufen. Anschließend wird mit wenigen Millilitern der Flüssigkeit ausgespült, die später gemessen werden soll.

Die Flüssigkeit saugt man in den meisten Fällen mit dem Mund aus Meßkolben, Bechergläsern oder Erlenmeyerkolben in die mit einem Schlauchstück verlängerte Pipette ein.

▶ **Vorsicht! Mit dem Mund dürfen nur Wasser, stark verdünnte Säuren und Hydroxidlösungen angesaugt werden! Beim Ansaugen muß die Spitze der Pipette immer in der Flüssigkeit bleiben!**

Der Flüssigkeitsspiegel in der Pipette soll nach dem Einsaugen einige Millimeter über der Eichmarke liegen. Erst dann drückt man den Schlauch zu-

sammen. Nun wird die Pipette so gehalten, daß sich ihre Eichmarke in Augenhöhe befindet. Dann vermindert man sehr vorsichtig den Druck der Finger am Schlauch bis die Unterseite des Flüssigkeitsspiegels die Eichmarke erreicht hat (↗ S. 158).
Beim Einfließen der abgemessenen Flüssigkeitsmenge in das dafür vorgesehene saubere Gefäß soll die Pipettenspitze die innere Gefäßwand berühren. Diese Stellung der Pipette ist nach dem Auslaufen der Flüssigkeit noch etwa 30 s beizubehalten. Ein danach verbleibender Rest von Flüssigkeit darf nicht aus der Pipette herausgeblasen werden. Er ist beim Eichen der Pipette berücksichtigt worden. Nach dem Arbeiten ist die Pipette ebenfalls mit Leitungswasser und destilliertem Wasser zu reinigen.

Durchführung der Neutralisationsanalyse 68

Die Arbeiten zur Neutralisationsanalyse sind nach einer bestimmten Reihenfolge auszuführen und auch zu protokollieren (↗ S. 163).

Vorbereitende Arbeiten

Die vorbereitenden Arbeiten beginnen gegebenenfalls mit der Herstellung der Normallösung (↗ S. 154 und S. 155). Man beachtet dazu, daß die Konzentration der Normallösung der unbekannten Konzentration angepaßt wird. Es wäre zum Beispiel ungünstig, eine stark verdünnte Hydroxidlösung mit einer 1 *n*-Säure zu neutralisieren, weil bereits ein Tropfen zuviel von dieser Säure zur starken Überschreitung des Äquivalenzpunkts führen würde. Gegebenenfalls neutralisiert man probeweise, um die ungefähre Konzentration der zu bestimmenden Lösung zu ermitteln. ① ②
Die Normallösung wird in die vorbereitete Bürette gegeben (↗ S. 158).
Man bereitet nun die Probe vor. Sie besteht aus einem bestimmten Volumen der Lösung unbekannter Konzentration. Die Probe wird mit der Pipette abgemessen und in einen weithalsigen Erlenmeyerkolben gegeben, man sagt dazu „vorgelegt" (↗ S. 159). Das Gefäß mit der Probe bezeichnet man in der Laborpraxis als **Vorlage.**
Dann fügt man einen geeigneten Indikator hinzu (↗ S. 157). ③
Besonders beim Arbeiten mit sehr verdünnten Normallösungen ist es schwierig, den richtigen Farbton des Indikators im Umschlagsbereich zu erkennen. Man stellt deshalb in einem Kolben eine Vergleichslösung her, die diesen Farbton enthält. Sie besteht aus destilliertem Wasser und Indikator im gleichen Flüssigkeits-Indikator-Verhältnis, wie es in der Probe vorliegt. Der Kolben wird auf ein Stück weißes Papier gestellt, damit der Farbton besser sichtbar wird.

Titration

Als **Titration** bezeichnet man solche Verfahren der quantitativen Analyse, bei denen man eine Normallösung aus einer Bürette in eine vorgelegte Probe fließen läßt, bis der Endpunkt der Reaktion erreicht ist. Die Neutralisationsanalyse ist dafür ein Beispiel.

① Sie haben etwa a) 1 *n*-Natriumhydroxidlösung, b) 2 *n*-Kaliumhydroxidlösung, c) 0,1 *n*-Ammoniaklösung und d) 0,01 *n*-Kalziumhydroxidlösung vorliegen.
In welchen Konzentrationen würden Sie die Normallösungen für die Titration wählen?

② Bei der ersten Titration haben Sie 20 ml Hydroxidlösung vorgelegt. Schon bei Zugabe der ersten Tropfen 1 *n*-Salzsäure schlug die Farbe des Indikators um. Welche Schlußfolgerungen ziehen Sie in bezug auf die zu verwendende Normallösung?

③ Es sollen neutralisiert werden: a) Natriumhydroxidlösung mit Salzsäure, b) Kalziumhydroxidlösung mit Salzsäure, c) Ammoniaklösung mit Schwefelsäure, d) Kaliumhydroxidlösung mit Schwefelsäure, e) Natriumhydroxidlösung mit Äthansäure (Essigsäure). Welche Indikatoren sind geeignet?

④ Warum muß man die Vorlage während der Titration ständig schwenken?

⑤ Weshalb soll man bei der Berechnung von Neutralisationsanalysen von einem mittleren Meßwert ausgehen?

⑥ Stellen Sie Fehler zusammen, die das Ergebnis einer Titration beeinträchtigen können!

Zur Titration faßt man den Erlenmeyerkolben, der die vorgelegte Flüssigkeit enthält, mit der einen Hand. Die andere Hand bedient den Hahn der Bürette. Unter ständigem Schwenken des Kolbens über einem Blatt weißen Papiers läßt man die Normallösung langsam zufließen (Abb. 85). Es ist darauf zu achten, daß die Normallösung in der Nähe des Äquivalenzpunkts nur in einzelnen Tropfen zugesetzt wird. Man erkennt die Nähe des Äquivalenzpunkts daran, daß jeder Tropfen Normallösung eine deutliche Färbung des Indikators bewirkt, die beim Schwenken der Vorlage jedoch wieder verschwindet. Nun kann man den Farbton der Probe dem Farbton der Vergleichslösung gegenüberstellen. Nachdem der Äquivalenzpunkt erreicht worden ist, wird der Verbrauch an Normallösung abgelesen. Man muß jede Bestimmung mehrmals durchführen, damit für die folgenden Berechnungen ein möglichst genauer Mittelwert vorliegt. ④ ⑤ ⑥

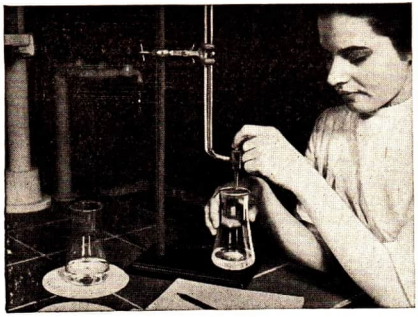


Abb. 85 Durchführung einer Titration

Berechnung der Analyse

Die Konzentration und die Masse der gelösten Substanz in der zu analysierenden Lösung muß aus dem Verbrauch an Normallösung bei der Titration berechnet werden. Zur Berechnung geht man davon aus, daß sich äquivalente Massen der Stoffe umsetzen. 1 Grammäquivalent (Val) Schwefelsäure neutralisiert demnach 1 Grammäquivalent (Val) Natriumhydroxid. Bezieht man diese Masse der Schwefelsäure auf das Volumen von 1 l, so erhält man die Normalität und kann für das Beispiel folgende Beziehung angeben:

1 l 1 *n*-Schwefelsäure ≙ 1 Grammäquivalent (40 mg) Natriumhydroxid.

Für 1 ml 1 *n*-Schwefelsäure gilt dann:

1 ml 1 *n*-Schwefelsäure ≙ 1 Milligrammäquivalent (40 g) Natriumhydroxid.

Da das Volumen an verbrauchter Normallösung bei der Titration in Millilitern angegeben wird, ist folgende Beziehung für die Berechnung von grundlegender Bedeutung ①:

▶ **1 ml 1 *n*-Lösung ≙ 1 Milligrammäquivalent des gelösten Stoffes in der Probe.**

In vielen Fällen wird die Probe in der Vorlage nicht mit 1 *n*-Lösungen titriert. Man muß daher die betreffende Normalität beachten, um die Masse des untersuchten Stoffes zu bestimmen, die einem Milliliter der Normallösung entspricht. Diese Masse erhält man, indem 1 Milligrammäquivalent des Stoffes in der Probe mit der Normalität *n* multipliziert wird. 1 ml einer 0,1 *n*-Schwefelsäure würde demnach 0,1 · 40 mg (4 mg) Natriumhydroxid vollständig neutralisieren.
Die Masse des Stoffes in Milligramm die in der Probe enthalten ist, läßt sich mit Hilfe einer Proportion berechnen. Der Proportion liegen folgende Beziehungen zugrunde:

1 ml Normallösung ≙ $n \cdot 1$ Milligrammäquivalent des gelösten Stoffes in der Probe
a ml Normallösung ≙ Masse des gelösten Stoffes in der Probe in mg.

Daraus ergibt sich folgende Formel zur Berechnung der Masse des gelösten Stoffes in der Probe ②:

▶ $m = a \cdot n \cdot \ddot{A}$

m = Masse gelöster Stoff in der Probe in mg

a = Volumen der verbrauchten Normallösung in ml

n = Normalität der Normallösung

$\ddot{A}$ = 1 Milligrammäquivalent je ml

Die Normalität der untersuchten Lösung kann aus dem Verbrauch an Normallösung berechnet werden. Dabei ist zu beachten, daß die Normalitäten den Volumina umgekehrt proportional sind. Es gelten also folgende Beziehungen:
Volumen der untersuchten Lösung in ml ≙ Verbrauch an Normallösung in ml
Normalität der Normallösung ≙ Normalität der untersuchten Lösung
Daraus ergibt sich folgende Normalitätsformel ②:

① Wieviel Gramm Substanz entspricht 1 ml Normallösung bei der Titration von a) Natriumhydroxidlösung mit 1 *n*-Salzsäure, b) Kaliumhydroxidlösung mit 0,1 *n*-Salzsäure, c) Kalziumhydroxidlösung mit 0,1 *n*-Salzsäure, d) Salpetersäure mit 1 *n*-Natriumhydroxidlösung?

② Jeweils 10 ml verschiedener Natriumhydroxidlösungen, Kaliumhydroxidlösungen und Ammoniaklösungen wurden mit 0,1 *n*-Salzsäure titriert. Der Verbrauch betrug a) 11,2 ml, b) 4,8 ml, c) 23,4 ml.
Berechnen Sie die in den Lösungen enthaltene Masse an Hydroxid (bei Ammoniaklösung wird Ammoniumhydroxid angenommen) und die Normalitäten der Hydroxidlösungen!

▶ $$n_x = \frac{a \cdot n}{V}$$

n_x = Normalität der untersuchten Lösung

a = Volumen der verbrauchten Normallösung in ml

n = Normalität der Normallösung

V = Volumen der untersuchten Lösung in ml

Protokoll zur Neutralisationsanalyse

Das Versuchsprotokoll zur Neutralisationsanalyse soll vor allem einen Überblick über den Weg zum Ergebnis der Analyse und die dabei ermittelten Werte geben. Solche wichtigen Arbeiten wie das sorgfältige Reinigen der benutzten Geräte sind selbstverständlich und müssen im Protokoll nicht genannt werden. Das folgende Protokoll einer Neutralisationsanalyse ist nur ein Beispiel.

Protokoll zu einer Neutralisationsanalyse

Aufgabe: Bestimmung des Gehaltes und der Normalität von Kaliumhydroxidlösung mit 1 *n*-Salzsäure

Vorbereitende Arbeiten

Aufgabe	Durchführung und Ergebnis
1. Einfüllen der Normallösung	1 *n*-Salzsäure in eine Bürette bis zur Nullmarke eingefüllt
2. Wahl des Indikators	Es reagiert eine starke Säure mit einer starken Hydroxidlösung. Geeignete Indikatoren: Lackmus, Methylrot, Phenolphthalein, Methylorange
3. Vorbereitung der Probe	Aufnahme von **20 ml** der **Kaliumhydroxidlösung** in eine Pipette und Übertragung in einen Erlenmeyerkolben. Zusatz von 5 Tropfen Methylrotlösung
4. Herstellung der Vergleichslösung	Zusatz von 5 Tropfen Methylrotlösung zu 20 ml destilliertem Wasser in einem Erlenmeyerkolben

Titration

Vorgelegtes Volumen Kaliumhydroxidlösung 20 ml

Nr. der Titration	1	2	3
Säurestand in der Bürette bei Beginn	0,0	11,0	0,0
Säurestand in der Bürette nach Beendigung	10,2	21,0	10,1
Verbrauch an Säure in ml	10,2	10,0	10,1
Mittelwert des Verbrauchs an Säure	**10,1 ml**		

Berechnung der Analyse

Aufgabe: Wieviel Milligramm Kaliumhydroxid in 20 ml Lösung sind 10,1 ml 1 *n*-Salzsäure äquivalent?

1. Bekannte Größen für die Formel zur Massenberechnung $m = a \cdot n \cdot \ddot{A}$	$a = 10{,}1$ ml $n = 1$ $\ddot{A} = 56 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$
2. Berechnung des Wertes für m	$m = 10{,}1 \text{ ml} \cdot 1 \cdot 56 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ $m = 565{,}6$ mg
3. Ergebnis	**20 ml der Kaliumhydroxidlösung enthalten 565,6 mg Kaliumhydroxid.**

Aufgabe: Welche Normalität hat eine Kaliumhydroxidlösung, wenn 20 ml dieser Lösung durch 10,1 ml 1 *n*-Salzsäure neutralisiert worden sind?

1. Bekannte Größen für die Normalitätsformel $n_x = \frac{a \cdot n}{V}$	$a = 10{,}1$ ml $n = 1$ $V = 20$ ml
2. Berechnung des Wertes für n_x	$n_x = \frac{10{,}1 \text{ ml} \cdot 1}{20 \text{ ml}}$ $n_x = 0{,}505$
3. Ergebnis	**Die Kaliumhydroxidlösung ist 0,505 normal.**

Systematisierung

Elemente und Verbindungen 69

Elemente und Verbindungen sind im Gegensatz zu den Stoffgemischen reine Stoffe.

Elemente

Elemente sind reine Stoffe, bei denen alle Atome die gleiche Kernladung haben. Sie lassen sich mit chemischen Mitteln nicht mehr in andere Stoffe zerlegen.
Alle Atome eines Elements haben die gleiche Protonen- und Elektronenzahl. Die Neutronenzahl und damit die Masse der Atome eines Elements kann unterschiedlich sein. Man unterscheidet deshalb **Reinelemente** und **Mischelemente**.
Elemente können verschieden stark ausgeprägten Metall- oder Nichtmetallcharakter haben (Abb. 86). **Metalle** und **Nichtmetalle** sind somit Grenzfälle, zwischen denen es Übergänge gibt (**Halbmetalle**).

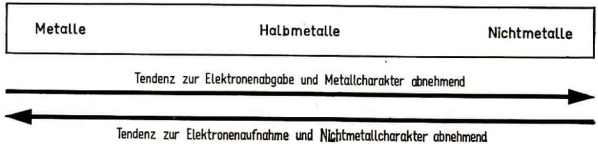


Abb. 86 Änderung des Metall- und Nichtmetallcharakters

Die Edelgase kommen nur atomar vor. Die Atome aller anderen Elemente gehen unter normalen Bedingungen untereinander Bindungen ein.

Metalle $\xleftarrow{\text{Übergänge}}$ Nichtmetalle

Metallische Bindung $\xleftarrow{\text{Übergänge}}$ Atombindung

Die Elemente haben auch unterschiedliche Strukturen. Die Metalle kristallisieren in Gittern. Die Nichtmetalle können als zweiatomige Moleküle oder als Verknüpfungen von mehreren Atomen vorkommen. Nur unter besonderen Bedingungen können auch andere Elemente als die Edelgase in atomarem Zustand auftreten. Zum Beispiel bei sehr hohen Temperaturen oder im Augenblick der Entstehung eines Elements bei einer Reaktion.

Alle Elemente sind im Periodensystem nach steigender Kernladungszahl geordnet. Nach dem Aufbau der Atomhülle unterscheidet man **Hauptgruppenelemente** und **Nebengruppenelemente**. Die Eigenschaften der Elemente sind innerhalb der Hauptgruppen und der Perioden abgestuft (Tab. 29). ① ② ③ ④ ⑤ ⑥ ⑦ ⑧ ⑨

Tabelle 29 Periodizität der Eigenschaften der Hauptgruppenelemente

Eigenschaft	Änderungen	
	in den Hauptgruppen	in den Perioden
Metallcharakter	↓ zunehmend	← zunehmend
Nichtmetallcharakter	↑ zunehmend	→ zunehmend
Reaktionsfähigkeit typischer Metalle gegenüber typischen Nichtmetallen	↓ zunehmend	← zunehmend
höchste stöchiometrische Wertigkeit gegenüber Sauerstoff	gleichbleibend	I VII → zunehmend
höchste stöchiometrische Wertigkeit gegenüber Wasserstoff	gleichbleibend	I IV I → ← zunehmend
Kernladung	↓ zunehmend	→ zunehmend
Atomradius	↓ zunehmend	← zunehmend
Ionenradius	↓ zunehmend	← zunehmend

Verbindungen

Verbindungen sind reine Stoffe, die aus mindestens zwei Elementen in einem bestimmten Massenverhältnis, im Verhältnis ihrer Äquivalentmassen, zusammengesetzt sind. Sie entstehen durch chemische Reaktionen und haben andere Eigenschaften als ihre Ausgangsstoffe. Wichtige Gruppen anorganischer Verbindungen sind:

Gruppe	Charakteristik
Oxide	Verbindungen der Elemente mit Sauerstoff
Hydroxide	Verbindungen, die in wäßriger Lösung (beziehungsweise in Schmelzen) in frei bewegliche positive Ionen und negative Hydroxid-Ionen dissoziieren
Säuren	Verbindungen, die in wäßriger Lösung (beziehungsweise in Schmelzen) in frei bewegliche positive Wasserstoff-Ionen und negative Säurerest-Ionen dissoziieren
Salze	Verbindungen, die in wäßriger Lösung (beziehungsweise in Schmelzen) in frei bewegliche positive Ionen und negative Säurerest-Ionen dissoziieren

① Erläutern Sie den Aufbau von Wasserstoff-, Lithium-, Kohlenstoff-, Neon- und Chloratomen!

② Ermitteln Sie die Reinmetalle unter den Elementen der Ordnungszahlen 3 ··· 20! (↗ Chemie in Übersichten, S. 14)

③ Versuchen Sie am Beispiel der Elemente a) Bor, Kohlenstoff, Stickstoff, b) Schwefel, Chlor, Argon zu erläutern, warum ein Element durch die Kernladungszahl und nicht die Neutronenzahl oder die Atommasse bestimmt ist! (↗ Chemie in Übersichten, S. 14)

④ Erläutern Sie am Beispiel von Chlor und Natrium den Zusammenhang zwischen Metallbeziehungsweise Nichtmetallcharakter und der Tendenz zur Elektronenaufnahme beziehungsweise -abgabe!

⑤ Begründen Sie den Übergang von Metallen zu Nichtmetallen in der dritten Periode des Periodensystems der Elemente!

⑥ Erläutern Sie die Zusammenhänge zwischen Basen- und Metallcharakter einerseits und Säuren- und Nichtmetallcharakter andererseits!

⑦ Zeigen Sie am amphoteren Verhalten des Aluminiums, daß der Säure- beziehungsweise Basencharakter des Elementes an den Reaktionspartner und die Reaktionsbedingungen geknüpft ist!

⑧ Vergleichen Sie die metallische Bindung mit der Atombindung! (↗ Chemie in Übersichten, S. 20)

⑨ Erläutern Sie die Strukturen von Aluminium, Schwefel, Phosphor, Stickstoff, Wasserstoff, Chlor und Sauerstoff!

Die Atome der in einer Verbindung enthaltenen Elemente können durch verschiedene Arten der Bindung verknüpft sein.

Atombindung		**Ionenbeziehung**
gemeinsame Elektronen		elektrostatistische Anziehung entgegengesetzt geladener Ionen
In Feststoffen liegen vor:		
Molekülgitter	oder **Atomgitter**	**Ionengitter**
Die einzelnen Gitterpunkte sind besetzt durch:		
Moleküle	**Atome**	**Ionen**
Im Dampfzustand liegen vor:		
Moleküle	**sehr schwer verdampfbar: eventuell Moleküle**	**Moleküle** (keine reine Ionenbeziehung mehr)

Typische Metalle bilden mit typischen Nichtmetallen Verbindungen mit Ionenbeziehungen. Verschiedenartige Nichtmetalle können in Verbindungen durch Atombindungen verbunden sein. Atombindung und Ionenbeziehung sind Grenzfälle der Bindungsarten. Die meisten Verbindungen haben Über-

gangscharakter. Ein solcher Übergang bei den Bindungsarten ist die Atombindung mit partiellem Ionencharakter. Durch Deformation der Elektronenhülle der Atome kommt es zur Ausbildung von Dipolen. ① ② ③

Chemische Reaktionen 70

Bei chemischen Reaktionen werden Stoffe umgewandelt. Die Ausgangsstoffe setzen sich dabei zu Reaktionsprodukten um. Diese haben andere Eigenschaften als die Ausgangsstoffe. Chemische Reaktionen laufen mit einer bestimmten Geschwindigkeit ab. Die Reaktionsgeschwindigkeit gibt die in einer bestimmten Zeiteinheit umgesetzte Stoffmenge an.
Die Reaktionsgeschwindigkeit kann durch äußere Bedingungen beeinflußt werden. So verdoppelt sie sich etwa bei einer Temperaturerhöhung um 10 °C.
Viele chemische Reaktionen sind umkehrbar. Von den Reaktionsbedingungen hängt ab, ob die Hin- oder Rückreaktion begünstigt wird. Laufen umkehrbare Reaktionen in einem geschlossenen System ab, so bildet sich ein dynamisches Gleichgewicht aus, bei dem die Geschwindigkeiten der Hin- und Rückreaktionen gleich groß sind.
Chemische Reaktionen sind mit Energieumsetzungen verbunden.

Reaktion	Energieumsatz	Vorzeichen für die Wärmemenge
exotherm	Energie wird abgegeben	−
endotherm	Energie wird aufgenommen	+

Unabhängig vom positiven oder negativen Energieumsatz bei einer Reaktion ist bei fast allen chemischen Umsetzungen eine Energiezufuhr in Form der Aktivierungsenergie notwendig. Durch Katalysatoren kann die notwendige Aktivierungsenergie für eine Reaktion verringert werden.
Sehr viele chemische Reaktionen in der anorganischen Chemie lassen sich den Ionenreaktionen oder den Redoxreaktionen zuordnen. Diese beiden Reaktionstypen sind gegeneinander nicht eindeutig abgegrenzt. Einige Reaktionen gehören sowohl zu den Ionenreaktionen als auch zu den Redoxreaktionen.

Ionenreaktionen	**Redoxreaktionen**
Das Wesen des Vorganges besteht in der Reaktion von Ionen.	Reaktion von Atomen und Ionen mit Änderung der Oxydationszahl (Elektronenübergang)
■ $H^+ + OH^- \rightleftarrows H_2O$	■ $2\,Br^- + Cl_2 \rightarrow 2\,Cl^- + Br_2$
$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftarrows BaSO_4\downarrow$	$Mg + 2\,H^+ \rightarrow Mg^{2+} + H_2$

In dieses Schema sind zum Beispiel folgende Reaktionen nicht einzuordnen: Umsetzung von Kalziumoxid mit Kohlendioxid beziehungsweise die thermische Spaltung von Kalziumkarbonat.

① Erläutern Sie an Beispielen den Unterschied zwischen der koordinativen Bindung und der Atombindung mit partiellem Ionencharakter!

② Nennen Sie Beispiele für Verbindungen, die in a) Molekülgittern, b) Atomgittern und c) Ionengittern vorliegen!

③ Ordnen Sie folgende Stoffe nach a) der Bindungsart, b) der Art, in der die Teilchen vorliegen: Chlor, Natriumchlorid, Ammoniak, Sauerstoff, Kalziumsulfat, Kalziumoxid, Wasser und Chlorwasserstoff!

④ Informieren Sie sich über die Faktoren, welche die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen! (↗ Chemie in Übersichten, S. 28) Durch welche Maßnahmen können Sie den Ablauf einer Reaktion a) beschleunigen, b) verzögern?

⑤ Ihnen sind die Reaktionen a) $H_2O + CO_2 \rightleftarrows H_2CO_3$ b) $NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$ c) $Ca^{2+} + H_2O + CO_2 \rightleftarrows CaCO_3 + 2\,H^+$ gegeben. Unter welchen Bedingungen verlaufen diese Vorgänge von links nach rechts und von rechts nach links?

⑥ Welche Aussagen können Sie über die Energieumsetzung eines Vorgangs treffen, wenn Sie die Angabe a) $Q = +8{,}0\ \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, b) $Q = -68{,}4\ \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, c) $Q = -11{,}0\ \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, d) $Q = +12{,}4\ \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ finden?

⑦ Zeigen Sie an drei Beispielen, daß bei Ionenreaktionen keine Änderung der Oxydationszahl eintritt!

⑧ Geben Sie fünf Beispiele für Redoxreaktionen! Machen Sie an diesen Beispielen die Änderung der Oxydationszahl deutlich!

⑨ Begründen Sie die Einteilung der verschiedenen Reaktionen, durch die Salze herstellbar sind, in Ionen- und Redoxreaktionen! Überprüfen Sie die Einteilung an weiteren Beispielen!

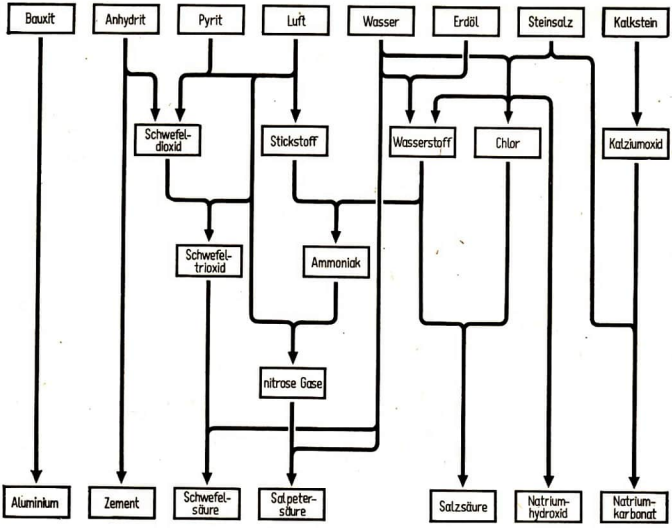
Reaktionen, durch die Salze hergestellt werden, lassen sich in folgender Weise diesen beiden Reaktionstypen zuordnen:

Ionenreaktionen	**Redoxreaktionen**
Dazu gehören folgende „Salzbildungsreaktionen“:	
1. „Salzbildung“ durch Neutralisation ■ $NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O$ $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$	**1.** „Salzbildung“ aus Metall und Säure ■ $Zn + H_2SO_4 \rightarrow ZnCl_2 + H_2\uparrow$ $Zn + 2\,H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2\uparrow$
2. „Salzbildung“ durch Verdrängungsreaktion ■ $Na_2CO_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + H_2O + CO_2$ $2\,H^+ + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2\uparrow$	**2.** „Salzbildung“ aus Metall und Nichtmetall ■ $2\,Na + Cl_2 \rightarrow 2\,NaCl$
3. „Salzbildung“ durch Fällungsreaktion ■ $BaCl_2 + Na_2SO_4 \rightarrow BaSO_4\downarrow + 2\,NaCl$ $Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4\downarrow$	

④ ⑤ ⑥ ⑦ ⑧ ⑨

Rohstoffe der anorganisch-chemischen Industrie sind vor allem Bergbauprodukte sowie Stoffe der Luft und der Wasserhülle der Erde (Abb. 87).
Die Deutsche Demokratische Republik verfügt über wichtige Rohstoffe für die anorganisch-chemische Industrie. Der Bedarf kann jedoch nicht vollständig aus eigenen Vorkommen gedeckt werden. So müssen beispielsweise Erze, Steinkohle und Phosphate (Apatit) in beträchtlichen Mengen importiert werden.
Die sich immer umfassender entwickelnde Zusammenarbeit im Rat für gegenseitige Wirtschaftshilfe (RGW), insbesondere die umfangreichen langfristig geplanten Handelsbeziehungen zur Sowjetunion gewährleisten eine kontinuierliche Versorgung unserer chemischen Industrie mit Rohstoffen und machen uns beim umfassenden Aufbau des Sozialismus gegen Störmanöver der Monopole unempfindlich.
Ein charakteristisches Merkmal der chemischen Industrie besteht darin, daß ein bestimmtes Produkt häufig aus verschiedenen Rohstoffen hergestellt werden kann. Damit besteht die Möglichkeit, sich der Rohstoffgrundlage in gewissen Grenzen anzupassen.
Die Rohstoffe werden in der anorganisch-chemischen Industrie in verschiedener

Abb. 87 Herstellung anorganischer Produkte



① Fertigen Sie eine tabellarische Übersicht (Spalten: Rohstoff, Vorkommen in der DDR, Import aus) über Rohstoffe der anorganischen chemischen Industrie in der DDR an! (↗ Chemie in Übersichten, S. 93, ↗ Atlas, Wirtschaftskarte der DDR)

② Stellen Sie die wichtigsten Einsatzgebiete zusammen für a) Branntkalk, b) Ätznatron, c) Ammoniak, d) Salpetersäure und e) Schwefelsäure! (↗ Chemie in Übersichten, S. 112)

③ Sammeln Sie am Unterrichtstag in der Produktion Beispiele für die Anwendung von Produkten der chemischen Industrie in anderen Industriezweigen!

④ Belegen Sie an Beispielen die großzügige Förderung der Chemie durch den ersten deutschen Arbeiter-und-Bauern-Staat!

⑤ Berechnen Sie die prozentuale Produktionsentwicklung von 1950 bis zur Gegenwart für: Branntkalk, Fensterglas, Ammoniak, Ätzkali, Ätznatron, Salzsäure, Schwefel, Schwefelsäure, Soda, Ammonsulfat, Kalkammonsalpeter, Kalkstickstoff und Superphosphat! (↗ Chemie in Übersichten, S. 122) Begründen Sie die unterschiedliche Entwicklung bei den einzelnen Produkten!

⑥ Stellen Sie die Produktionsentwicklung bei: Ammoniak, Ätznatron, Schwefelsäure und Soda graphisch dar! (↗ Chemie in Übersichten, S. 123)

⑦ Begründen Sie, warum die Entwicklung der chemischen Industrie auch mit den Erfolgen in der Metallurgie, der Elektrotechnik und Elektronik verbunden ist!

Weise verarbeitet (Abb. 87). Der größte Teil der Reaktionsprodukte sind Grundchemikalien, die als Roh- und Hilfsstoffe in allen Zweigen der Volkswirtschaft eingesetzt werden: ①②③④⑤⑥⑦

Wichtige anorganische Grundchemikalien	Hauptsächliche Verwendung zur Herstellung von									
	Schädlingsbekämpfungsmitteln	Farben Lacke	Arzneien Pharmazeutika	Kraftstoffen Schmierstoffen	Metallen	Chemiefasern	Plasten	Düngemitteln	Seifen Waschmitteln	Baustoffen
Chlor	×	×	×			×	×			
Wasserstoff				×						
Salzsäure			×		×				×	
Schwefelsäure	×	×	×	×	×	×	×	×	×	
Salpetersäure		×	×					×		
Natriumhydroxid	×	×	×	×	×	×	×	×	×	
Ammoniak								×		
Kalziumoxid					×			×		×
Natriumkarbonat (Soda)			×		×				×	×

In immer höherem Maße finden durch den Einfluß der Chemie umwälzende Veränderungen in der gesamten Technologie anderer Wirtschaftszweige statt (Metallkleben, Verkleben von Fasern, gedruckte Schaltungen in der Elektroindustrie).

Die chemische Industrie schafft somit wichtige Grundlagen für die gesamte Volkswirtschaft. Deshalb wird der Entwicklung der chemischen Industrie besondere Beachtung geschenkt. Durch großzügige Unterstützung konnte die Produktion der chemischen Industrie seit dem Bestehen unserer Republik außerordentlich gesteigert werden.

Der wissenschaftlich-technische Fortschritt erfordert, die chemische Industrie in Abstimmung mit allen Bereichen der Volkswirtschaft, besonders aber mit den anderen führenden Zweigen wie der metallurgischen Industrie und der Elektrotechnik und Elektronik weiterzuentwickeln. Neben der Schaffung neuer Anlagen geht es dabei heute vor allem darum, die bestehenden Anlagen durch Rationalisierung stets auf einem hohen technischen Stand zu halten.

Bei der äußerst raschen Entwicklung, die sich in der chemischen Industrie wie in anderen, die gesamte wirtschaftliche Entwicklung bestimmenden Industriezweigen vollzieht, sind die vielfältigen Aufgaben nur zu lösen, wenn Wissenschaft und Produktion immer stärker zusammenwachsen. Neue Verfahren müssen heute innerhalb kurzer Zeit zur Betriebsreife entwickelt werden.

Der wissenschaftlich-technische Fortschritt in unserer chemischen Industrie und in den anderen sozialistischen Ländern wird durch den Austausch von Dokumentationen innerhalb des Rates für gegenseitige Wirtschaftshilfe besonders gefördert. Unsere Republik erhielt von der Sowjetunion zum Beispiel Unterlagen für den Bau des VEB Erdölverarbeitungswerk Schwedt und für eine Teilanlage des Werkteils II im VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht". So werden umfangreiche Entwicklungsarbeiten eingespart, und unsere Industrie erhält schneller neue Rohstoffe.

Das alles trägt zur weiteren Stärkung der Deutschen Demokratischen Republik bei, die heute, nicht zuletzt dank der raschen Entwicklung der chemischen Industrie, zu den führenden Industriestaaten der Welt gehört.

Schülerexperimente

Im folgenden werden zu einigen ausgewählten Schülerexperimenten ausführliche Anleitungen zum selbständigen Arbeiten gegeben. Jedes Schülerexperiment gliedert sich in Aufgabe, Vorbetrachtung, Geräte und Chemikalien sowie Arbeitsanweisung.
Die Tätigkeiten sind in einzelne Schritte unterteilt, die nach der vorgegebenen Reihenfolge ausgeführt werden müssen. Die Aufgaben können nur dann sicher gelöst werden, wenn bei der Bearbeitung eines jeden Schrittes zunächst die dazugehörigen Ausführungen gelesen und die grundlegenden theoretischen Vorkenntnisse bereitgestellt worden sind.
Besonders zu beachten sind die Hinweise mit der Bezeichnung „Vorsicht". Hier wird auf Gefahren und Unfallquellen aufmerksam gemacht. Diese Anweisungen sind sorgfältig einzuhalten, um Schäden zu vermeiden.
Zu jedem Schülerexperiment ist ein Versuchsprotokoll anzufertigen. In diesem Protokoll können folgende Punkte enthalten sein:
1. Aufgabe
2. Geräte und Chemikalien
3. Versuchsaufbau (Prinzipskizze)
4. Angaben zu den ausgeführten Tätigkeiten
5. Auswertung des Versuchs (Beobachtungsergebnisse, Reaktionsgleichungen usw.)

Hinweise für den Inhalt des Versuchsprotokolls sind aus den Aufgaben zu jedem Schritt zu entnehmen.

Änderung der Oxydationszahl bei einem Redoxvorgang

Aufgabe

Untersuchen Sie die Änderungen der Oxydationszahlen bei der Reaktion von Jodid-Ionen mit Brom!

Vorbetrachtung

1. Geben Sie die Oxydationszahlen der Elemente im Kaliumjodid und die Oxydationszahl des Broms an!
2. Definieren Sie mit Hilfe der Oxydationszahl die Begriffe Oxydation, Reduktion, Oxydationsmittel und Reduktionsmittel!

Geräte und Chemikalien

Reagenzglas
passender Gummistopfen
2 Halbmikro-Tropfer
Kaliumjodidlösung, verdünnt
Bromwasser
Tetrachlormethan

Arbeitsanweisung

1. Geben Sie in das Reagenzglas etwa 2 ml verdünnte Kaliumjodidlösung und setzen Sie mit dem Halbmikro-Tropfer einige Tropfen Bromwasser zu! Beobachten Sie die Farbe im Reagenzglas!
2. Geben Sie mit dem Halbmikro-Tropfer einige Tropfen Tetrachlormethan in das Reagenzglas!

   Vorsicht! Tetrachlormethandämpfe sind giftig und dürfen nicht eingeatmet werden!

   Beobachten Sie das Verhalten des Tetrachlormethans in der Lösung, die sich im Reagenzglas befindet! Vergleichen Sie die Dichte beider Stoffe!
3. Verschließen Sie das Reagenzglas mit dem Gummistopfen und schütteln Sie kräftig! Tetrachlormethan wirkt als Lösungsmittel.
   Beobachten Sie die Farbe im Tetrachlormethan!
4. Welcher Stoff ist im Tetrachlormethan gelöst? Aus welchem Stoff ist er entstanden?
5. Stellen Sie die Reaktionsgleichung für die Umsetzung von Kaliumjodidlösung mit Brom auf! Kennzeichnen Sie den Redoxvorgang mit Hilfe der Oxydationszahlen!

Amphoterie des Aluminiumhydroxids

Aufgabe

▼ Untersuchen Sie das Verhalten von Aluminiumhydroxid gegenüber Salzsäure und Kaliumhydroxidlösung!

Vorbetrachtung

1. Definieren Sie den Begriff Amphoterie!
2. An welcher Stelle im Periodensystem der Elemente befinden sich die amphoteren Elemente? (↗ Periodensystem am Ende des Lehrbuchs)
3. Ammoniaklösung reagiert basisch. Welche Ionen sind für diese Reaktion charakteristisch? (↗ Chemie in Übersichten, S. 34)

Geräte und Chemikalien

2 Reagenzgläser
2 passende Gummistopfen
Reagenzglasständer
Spatel
Aluminiumchlorid
destilliertes Wasser
Ammoniaklösung, verdünnt
Salzsäure, halbkonzentriert
Kaliumhydroxidlösung, konzentriert

Arbeitsanweisung

1. Geben Sie in die zwei Reagenzgläser je eine Spatelspitze Aluminiumchlorid und lösen Sie das Salz in etwa 2 ml destilliertem Wasser!
2. Versetzen Sie die Aluminiumchloridlösung mit 1 ··· 2 ml verdünnter Ammoniaklösung!

   Vorsicht! Ammoniaklösung ist giftig! Schützen Sie sich vor Spritzern! Ammoniakdämpfe dürfen nicht eingeatmet werden!

   Beobachten Sie die Lösung im Reagenzglas!
3. Welcher neue Stoff wird im Reagenzglas sichtbar? Stellen Sie die Reaktionsgleichung für die Umsetzung von Aluminiumchloridlösung mit Ammoniaklösung auf! Handelt es sich bei dieser Reaktion um einen Redoxvorgang? Begründen Sie Ihre Aussage!
4. Versetzen Sie das Aluminiumhydroxid in dem ersten Reagenzglas mit 3 ··· 4 ml halbkonzentrierter Salzsäure!

   Vorsicht! Salzsäure wirkt stark ätzend!

   Verschließen Sie das Reagenzglas mit dem Gummistopfen und schütteln Sie kräftig! Beobachten Sie die Lösung im Reagenzglas!
5. Erklären Sie Ihre Beobachtung! Stellen Sie die Reaktionsgleichung für die Umsetzung von Aluminiumhydroxid mit Salzsäure auf!
6. Versetzen Sie das Aluminiumhydroxid in dem zweiten Reagenzglas mit 1 ··· 2 ml konzentrierter Kaliumhydroxidlösung!

   Vorsicht! Konzentrierte Kaliumhydroxidlösung wirkt auf die Haut und auf Textilien ätzend! Schützen Sie sich vor Spritzern!

   Verschließen Sie das Reagenzglas mit dem Gummistopfen und schütteln Sie kräftig! Beobachten Sie die Lösung im Reagenzglas!
7. Erklären Sie Ihre Beobachtung! Stellen Sie die Reaktionsgleichung für die Umsetzung von Aluminiumhydroxid mit Kaliumhydroxidlösung auf!
8. Begründen Sie das amphotere Verhalten des Aluminiumhydroxids mit Hilfe der Versuchsergebnisse!

Ammoniak

Aufgabe

Stellen Sie Ammoniak aus Ammoniaklösung und Natriumhydroxid dar!

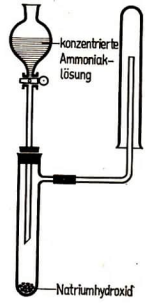
Vorbetrachtung

1. Aus welchen stickstoffhaltigen Stoffen läßt sich Ammoniak herstellen?
2. In welchem Aggregatzustand befindet sich Ammoniak bei Raumtemperatur?
3. Welche Methode ist für die Darstellung von Ammoniak aus Ammoniaklösung und Natriumhydroxid geeignet? (↗ Chemie in Übersichten, S. 79 ··· 80)
4. Vergleichen Sie die Dichten von Ammoniak und Luft!
5. Welche Methode ist für das Auffangen von Ammoniak geeignet? (↗ Chemie in Übersichten, S. 77 ··· 78)

Geräte und Chemikalien

Gasentwickler
Stativ
4 trockene Reagenzgläser
4 passende Gummistopfen
Reagenzglasständer
Spatel

Ammoniaklösung, konzentriert
Natriumhydroxid, fest



Arbeitsanweisung

Vorsicht! Ammoniaklösungen und Ammoniak sind giftig! Schützen Sie besonders die Augen vor Spritzern und atmen Sie das Gas nicht ein!
Natriumhydroxid wirkt stark ätzend!
Verwenden Sie nicht mehr als die angegebenen Mengen an Ausgangsstoffen!

1. Bereiten Sie den Gasentwickler für das Experiment vor! Geben Sie die Chemikalien (etwa 2 Plätzchen Natriumhydroxid) in die entsprechenden Teile des Gasentwicklers und befestigen Sie ihn am Stativ!
2. Geben Sie die konzentrierte Ammoniaklösung tropfenweise zum Natriumhydroxid, bis Ammoniak aus dem Gasableitungsrohr entweicht!
3. Prüfen Sie am Gasableitungsrohr vorsichtig auf Ammoniak (Geruchsprobe)! **Vorsicht!** Halten Sie genügend großen Abstand vom Gasableitungsrohr und fächeln Sie sich das Gas zu!
4. Sobald Ammoniak entweicht, wird es in 4 Reagenzgläsern durch Luftverdrängung aufgefangen. Jedes gefüllte Reagenzglas ist sofort mit einem Gummistopfen zu verschließen und im Reagenzglasständer abzustellen. **Vorsicht!** Versuchen Sie die zuzufügende Menge Ammoniaklösung der jeweils aufzufangenden Menge Ammoniak anzupassen!
5. Stellen Sie den Gasentwickler nach Beendigung des Experiments sofort unter den Abzug!

Aufgabe

▼ Untersuchen Sie folgende Eigenschaften des Ammoniaks: Farbe, Geruch, Brennbarkeit, Löslichkeit in Wasser, Verhalten gegenüber Chlorwasserstoff!

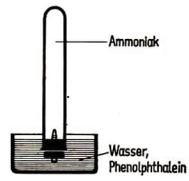
Vorbetrachtung

1. Entwickeln Sie die Elektronenformel des Ammoniaks!
2. Geben Sie die Oxydationszahlen der Elemente im Ammoniak an!
3. Vergleichen Sie die Dichten von Ammoniak und Luft!
4. Beschreiben Sie Möglichkeiten zum Nachweis von Säuren und Basen! (↗ Chemie in Übersichten, S. 85 ··· 86)
5. Nennen Sie Eigenschaften des Chlorwasserstoffs! (↗ Chemie in Übersichten, S. 52)

Geräte und Chemikalien

Kerze (befestigt an Draht)
Kristallisierschale (Außendurchmesser 90 mm)
einfach durchbohrter Gummistopfen mit Glasdüse
Glasstab
Brenner

Ammoniak
in 4 Reagenzgläsern
mit Gummistopfen
Wasser
Phenolphthaleinlösung
Salzsäure, konzentriert



Arbeitsanweisung

Vorsicht! Ammoniak ist ein giftiges Gas! Atmen Sie das Gas nicht ein!

1. Öffnen Sie das erste im Reagenzglasständer stehende Reagenzglas und fächeln Sie sich das Ammoniak vorsichtig zu!
   Vorsicht! Verschließen Sie das Reagenzglas sofort, nachdem Sie den Geruch festgestellt haben!
   Charakterisieren Sie Farbe und Geruch des Ammoniaks!
2. Halten Sie das zweite Reagenzglas mit der Mündung senkrecht nach unten! Entfernen Sie den Stopfen, und führen Sie eine brennende Kerze ein!
   Beobachten Sie die Flamme der Kerze!
   Stellen Sie fest, ob sich Ammoniak bei Anwesenheit von Luft entzündet!
3. Entwickeln Sie die chemische Gleichung für die Reaktion von Ammoniak mit reinem Sauerstoff! Geben Sie die Oxydationszahlen des Stickstoffs und Sauerstoffs an und charakterisieren Sie die Reaktion!
4. Geben Sie in die Kristallisierschale Wasser und einige Tropfen Phenolphthaleinlösung! Verschließen Sie das dritte Reagenzglas schnell mit dem durchbohrten Stopfen, in dem sich die Glasdüse befindet! Drücken Sie das Reagenzglas unter Hin- und Herbewegen in die Kristallisierschale! Beobachten Sie die Vorgänge im Reagenzglas!
5. Beurteilen Sie die Löslichkeit von Ammoniak in Wasser!
   Erklären Sie das Eindringen des Wassers in das Reagenzglas! (↗ Physik in Übersichten, S. 35)
6. Schließen Sie aus der Farbänderung des Phenolphthaleins auf Ionen, die in der Lösung im Reagenzglas entstanden sind!
   Geben Sie die chemische Gleichung für die Reaktion von Ammoniak mit Wasser an!
7. Benetzen Sie den Glasstab mit konzentrierter Salzsäure!
   Vorsicht! Salzsäure wirkt stark ätzend! Chlorwasserstoffgas nicht einatmen!
   Öffnen Sie das vierte Reagenzglas, und halten Sie den mit Salzsäure befeuchteten Glasstab über die Mündung!
   Beobachten Sie den Raum um den Glasstab!
8. Welchen neuen Stoff beobachten Sie? Geben Sie von diesem Stoff folgendes an: Farbe, Zusammensetzung, Zugehörigkeit zu einer Gruppe von Verbindungen!
   Stellen Sie die chemische Gleichung für die Reaktion von Ammoniak mit Chlorwasserstoff auf!
9. Kontrollieren Sie die Richtigkeit Ihrer Untersuchungsergebnisse!
   (↗ Chemie in Übersichten, S. 47, 85, 86)

Abhängigkeit der Lage eines Gleichgewichtes

Aufgabe

▼ Untersuchen Sie den Einfluß der Temperatur auf die Lage des Gleichgewichts zwischen Stickstoffdioxid und Distickstofftetroxid!

Vorbetrachtung

1. Charakterisieren Sie das Wesen des chemischen Gleichgewichts!
2. Nennen Sie Bedingungen, von denen die Lage eines chemischen Gleichgewichts abhängig sein kann!
   Charakterisieren Sie mit Hilfe des Prinzips von Le Chatelier-Braun die Möglichkeiten zur Verlagerung des chemischen Gleichgewichts! (↗ Chemie in Übersichten, S. 27 ··· 28)
3. Geben Sie für Stickstoffdioxid an: Farbe und Aggregatzustand bei Raumtemperatur, Giftigkeit, Formel!
4. Mit welchen anderen Oxiden des Stickstoffs kann das Stickstoffdioxid im Gleichgewicht stehen? Geben Sie die Temperaturbereiche an, in denen diese Gleichgewichte existieren!

Geräte und Chemikalien

Kristallisierschale (Außendurchmesser 90 mm)
Spatellöffel
Thermometer (Meßbereich −35 °C ··· +50 °C)
Stickstoffdioxid in einem zugeschmolzenen Reagenzglas
Natriumchlorid
Eis

Arbeitsanweisung

Vorsicht! Stickstoffdioxid ist stark giftig! Achten Sie darauf, daß das Reagenzglas mit dem Stickstoffdioxid nicht beschädigt wird!

1. Geben Sie Kochsalz und Eis (Masseverhältnis etwa 1 : 3) in die Kristallisierschale, und mischen Sie beide Stoffe mit Hilfe des Spatellöffels!
   Prüfen Sie die Temperatur mit dem Thermometer!
2. Legen Sie das Reagenzglas mit dem Stickstoffdioxid in die Kältemischung!
3. Entnehmen Sie das Reagenzglas nach etwa 3 min aus der Kältemischung!
   Beobachten Sie die Farbe des Gases im Reagenzglas, und vergleichen Sie mit der Farbe des Stickstoffdioxids!
4. Welcher Stoff ist im abgekühlten Reagenzglas enthalten?
   Stellen Sie die chemische Gleichung auf!
5. Erwärmen Sie das Reagenzglas vorsichtig in der Hand!
   Beobachten Sie die Farbänderung im Reagenzglas!
   Vergleichen Sie mit der Farbe des Gases im Reagenzglas, das in der Kältemischung lag!
6. Beurteilen Sie den Einfluß der Temperaturänderung auf die Lage des Gleichgewichts zwischen Stickstoffdioxid und Distickstofftetroxid!
   Vergleichen Sie Ihre Aussagen mit der graphischen Darstellung in Abbildung 58 (S. 100)!

Schwefeldioxid

Aufgabe

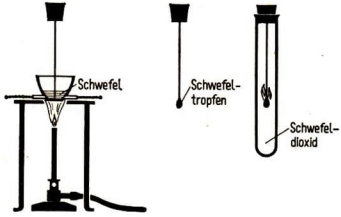
Stellen Sie Schwefeldioxid durch Verbrennen von Schwefel dar!

Vorbetrachtung

1. Nennen Sie vier Möglichkeiten zur Bildung von Schwefeldioxid!
2. Welche Gase lassen sich durch Verbrennen von festen Stoffen herstellen?
3. Bei welcher Temperatur schmilzt Schwefel? (↗ Chemie in Übersichten, S. 48)

Geräte und Chemikalien

5 trockene Reagenzgläser
5 passende Gummistopfen mit einem 8 ··· 10 cm langen Draht
Reagenzglasgestell
Brenner
Dreifuß
Tondreieck
Schmelztiegel
Schwefel



Arbeitsanweisung

1. Bauen Sie die Versuchsanordnung der Abbildung auf!
2. Geben Sie in den Schmelztiegel etwas Schwefel, und erhitzen Sie diesen mit dem Brenner langsam (!) bis zum Schmelzen!
   Warum müssen Sie den Schwefel unbedingt langsam erhitzen?
3. Tauchen Sie die in den fünf Stopfen steckenden Drahtstücke mit dem freien Ende nacheinander kurz in die Schwefelschmelze, so daß ein erstarrter Schwefeltropfen an jedem Draht haften bleibt!
4. Entzünden Sie den Schwefeltropfen an dem Draht in der Brennerflamme. Sobald der Schwefel brennt, müssen Sie ihn in das Reagenzglas bringen und das Glas gleichzeitig mit dem Gummistopfen verschließen! Füllen Sie auf diese Weise alle Reagenzgläser mit Schwefeldioxid!
   Vorsicht! Schwefeldioxid ist giftig und darf nicht eingeatmet werden!
5. Stellen Sie die Reaktionsgleichung für die Umsetzung von Schwefel mit Sauerstoff auf! Kennzeichnen Sie den Redoxvorgang mit Hilfe der Oxydationszahlen!
6. Wie ändert sich der Druck im verschlossenen Reagenzglas, wenn darin durch Verbrennung von Schwefel Schwefeldioxid gebildet wird?

Aufgabe

Untersuchen Sie folgende Eigenschaften des Schwefeldioxids: Farbe, Geruch, Löslichkeit in Wasser, Reduktionswirkung und Bleichwirkung!

Vorbetrachtung

1. Entwickeln Sie die Elektronenformel von Schwefeldioxid!
2. Erläutern Sie die Bindungsverhältnisse im Schwefeldioxidmolekül!
3. Geben Sie die Oxydationszahlen der Elemente im Schwefeldioxid an!
4. Welcher Stoff entsteht, wenn ein Nichtmetalloxid in Wasser gelöst wird?
5. Worauf ist beim Umgang mit Schwefeldioxid besonders zu achten?

Geräte und Chemikalien

Reagenzglasgestell
2 Uhrglasschalen

Schwefeldioxid in 5 Reagenzgläsern mit Gummistopfen; Wasser; blaues Lackmuspapier; Jodwasser; Fuchsinlösung, stark verdünnt; Blütenblätter, rot; Äthanol (Brennspiritus); Filterpapier

Arbeitsanweisung

Vorsicht! Schwefeldioxid ist ein giftiges Gas und darf nicht eingeatmet werden!

1. Öffnen Sie das erste Reagenzglas im Reagenzglasständer, und fächeln Sie sich das Schwefeldioxid vorsichtig zu!
   Warum dürfen Sie nicht direkt an der Reagenzglasöffnung riechen?
   Vorsicht! Verschließen Sie das Reagenzglas sofort, nachdem Sie den Geruch festgestellt haben!
   Charakterisieren Sie Farbe und Geruch des Schwefeldioxids!
2. Geben Sie in das zweite Reagenzglas etwa 1 ml Wasser! Verschließen Sie das Reagenzglas danach sofort wieder, und schütteln Sie kräftig!
   Prüfen Sie die Lösung mit blauem Lackmuspapier!
   Beobachten Sie die Farbe des Lackmuspapiers!
   Welche Schlußfolgerungen ziehen Sie aus der Farbe des Lackmuspapiers?
3. Stellen Sie die Reaktionsgleichung für die Umsetzung von Schwefeldioxid mit Wasser auf!
4. Geben Sie in das dritte Reagenzglas etwa 1 ml Jodwasser! Verschließen Sie das Reagenzglas danach sofort wieder, und schütteln Sie kräftig!
   Beobachten Sie die Farbe des Jodwassers!
5. Stellen Sie die Reaktionsgleichung für die Umsetzung von Schwefeldioxid mit Jod auf! Kennzeichnen Sie den Redoxvorgang mit Hilfe der Oxydationszahlen! Welcher Stoff wirkt reduzierend?
6. Geben Sie in das vierte Reagenzglas etwa 1 ml Fuchsinlösung! Verschließen Sie das Reagenzglas danach sofort wieder, und schütteln Sie kräftig!
   Beobachten Sie die Farbe der Fuchsinlösung!
7. Legen Sie ein Blütenblatt in die Uhrglasschale, und gießen Sie etwas Äthanol auf das Blütenblatt. Bedecken Sie danach diese Uhrglasschale mit der zweiten Uhrglasschale!
   Vorsicht! Äthanol ist feuergefährlich!
   Entnehmen Sie nach etwa 1 min das Blütenblatt der Uhrglasschale, spülen Sie es mit Wasser ab, und trocknen Sie es mit Filterpapier!
8. Geben Sie das mit Äthanol behandelte Blütenblatt in das fünfte Reagenzglas! Verschließen Sie das Reagenzglas danach sofort wieder, und schütteln Sie! Beobachten Sie die Wirkung des Schwefeldioxids auf das Blütenblatt!
   Warum mußte das Blütenblatt mit Äthanol behandelt werden?

A

Absorberturm 133
Aktiniden 25
Alkalimetrie 156
Aluminat-Ion 64
Aluminium 59 ··· 68
–, Eigenschaften 60 ··· 62
–, Erzeugung in der DDR 68
–, Herstellung 64 ··· 67
–, Struktur 60
–, technische Anwendung 62
Aluminiumhydroxid 64, 174, 175
Aluminium-Ion 64
Aluminiumlegierungen 63, 64
Aluminiumoxid 64
Ammoniak 74 ··· 78, 80 ··· 98
–, Analyse 80
–, Eigenschaften 75, 175 ··· 177
–, Nachweis 77
–, Struktur 75
–, Synthese 85
Ammoniaksynthese, technische 91 ··· 98
–, Entwicklung 95
–, Kreislaufprinzip 92
–, optimale Reaktionsbedingungen 91
Ammoniak-Syntheseofen 93, 94
Ammonium-Ion 76, 77
Amphoterie 35, 174, 175
Anhydrit 124, 126
Anionennachweise 143 ··· 144
Äquivalentmasse 153, 154
Äquivalenzpunkt 148, 157
Atom, Aufbauprinzip 10
Atombau 7 ··· 20
–, Entwicklung der Erkenntnisse 16 ··· 18
Atombindung 43 ··· 46
–, mit partiellem Ionencharakter 45
–, reine 44
Atomgitter 46
Atomhülle 8
Atomkern 7
Atommasse, absolute 16
–, relative 16, 32
Atommodell, Rutherford-Bohrsches 18
Atomradien 28, 31
Außenelektronen 12, 22
Außenschale 22, 23
Azidimetrie 156
Azidität 34

B

Basizität 34
Bauxit 65
Bayer-Verfahren 66
Bindung, chemische 41 ··· 50
–, Atom- 44 ··· 46
–, koordinative 44
–, metallische 47
Bohr, Niels 18
Borgruppe 59
Bosch, Carl 96
Braun, K. F. 88
Bürette 159

C

Chadwick, James 19
Chalkogene 109
Chemikalien, Umgang mit 72 ··· 74
Chlorid-Ionen, Nachweis 142

D

Dalton, John 16
Dipol 46
Doebereiner, Johann Wolfgang 36
Drehrohrofen 127 ··· 129
Dreifachbindung 70
Duralumin 63

E

Edelgasschale 11
Eisen-Ionen, Nachweis 146
Elektron 8
Elektronen, gemeinsame 44
Elektronenoktett 11
Elektronenschalen 10
Elektronenschreibweise 14
Elementarzelle 42
Elemente 15, 36, 165, 166
–, amphotere 36
–, basenbildende 36
–, Misch- 15
–, Rein- 15
–, säurebildende 36
Elemente, Ordnung nach der Kernladung 11 ··· 14
Energie, kinetische 81
Energieniveau 8
Energieniveauschema 12

F

Flammenfärbung 138, 139

G

Gastheorie, kinetische 81, 82
Gesetz der Periodizität 37
Gift 73
Giftgesetz 73
Gittertyp 42
Gleichgewicht, chemisches 86 ··· 91, 178
Grammäquivalent 154
Gruppen 21

H

Haber, Fritz 95
Halbmetalle 30
Hauptgruppe, III., Übersicht 59
Hauptgruppe, V., Übersicht 69
Hauptgruppe, VI., Übersicht 109
Hauptgruppen 21
Hauptuntersuchung 148
Heisenberg, Werner 19
heteropolare Bindung s. Ionenbeziehung
Hinreaktion 86
homöopolare Bindung s. reine Atombindung
Hydrogensulfate 120
Hydronalium 63
Hydroxidlösungen, Einwirkung 140, 141

I

Ionen, negative 28
–, positive 27
Ionenbeziehung 41
Ionengitter 42
Ionenkristall 41
Ionenradien 28, 31
Isotop 14, 15
Iwanenko, Dmitri Dmitrijewitsch 19

K

Kalium-Ionen, Nachweis 144, 145
Kalzium-Ionen, Nachweis 145, 146
Karbonat-Ionen, Nachweis 143
Katalysatoren 84
Katalysatorgifte 129
Katalyse, heterogene 85
Kationennachweise 144 ··· 146
Kernladung 7
Kernladungszahl 7, 11 ··· 14, 21
Kieserit 124, 126
Kontakt 92
Kontaktofen 131, 132
Konzentration 78
Konzentrationsmaße 79, 101, 151 ··· 155
Kreislaufprinzip 92
Kristallgemische 49
Kristallite 47
Kristallwasser 124
Kryolith 66
Kühne, H. 126

L

Lackmus, Reaktion mit 138
Le Chatelier, Henry Louis 88
Legierungen 48
Lösungen, feste 49

M

Massenzahl 16
Masseprozent 101, 151
Mendelejew, Dmitri Iwanowitsch 37
Meßkolben 158
Metalle 30
Meyer, Lothar 37
Mischkristall 49
Mischungskreuz 121, 122
Mittasch, Alwin 96
Molarität 152
Müller, Wolfgang J. 126
Müller-Kühne-Verfahren 127

N

Nebengruppen 21
Nernst, Walter 95
Neutralisationsanalyse 156 ··· 164
–, Durchführung 160 ··· 164
–, Meßgeräte 158 ··· 160
–, theoretische Grundlagen 156 ··· 158
Neutron 7
Nichtmetalle 30
Nitrate 105 ··· 108
–, Eigenschaften 105, 106
–, Verwendung 106 ··· 108
Nitrat-Ionen, Nachweis 106, 144
Nitrite 106
Normalität 153 ··· 155
Normallösungen 154
Nukleon 8, 14, 15

O

Oktettregel 43
Ordnungszahl 21
Ostwald, Wilhelm 85
Oxydationsmittel 52
Oxydationszahl 54 ··· 57, 173, 174

P

Perioden 22
Periodensystem der Elemente 21 ··· 40
–, Aufbau 21
–, Entwicklung 36
–, Gesetzmäßigkeiten 25
–, Stellung der Elemente 24
– und Atombau 26
Periodizität, Gesetz der 37
Phosphor 71, 72
Pipette 159
Praktikum, qualitatives analytisches 137 ··· 150
–, quantitatives analytisches 151 ··· 164
Prinzip von Le Chatelier-Braun 88 ··· 91
Produkte der anorganisch-chemischen Industrie 170 ··· 172
Proton 7
Prout, William 17
Pyrit 128

R

Reaktionen, chemische 168, 169
–, homogene 82
–, umkehrbare 86
Reaktionsgeschwindigkeit 83 ··· 85
Redoxbegriff, erweiterter 51, 57
–, vereinfachter 51, 57
Redoxreaktion 51 ··· 57
Reduktionsmittel 52
Rohstoffe der anorganisch-chemischen Industrie 170 ··· 172
Röstofen 129
Rückreaktion 86
Rutherford, Ernest 17

S

Salpetersäure 102 ··· 105
–, Eigenschaften 102 ··· 104
–, Verwendung 105
Salzsäure, Einwirkung 140
Schätzel, Bernhard 126
Schmelzflußelektrolyse 66
Schwefel, Eigenschaften 110, 111
–, Oxydationszahlen 134, 135
Schwefeldioxid 115 ··· 117, 179, 180
Schwefelsäure 119 ··· 134
–, Eigenschaften 119, 120
–, rauchende 133
–, technische Herstellung 125 ··· 134
–, Verwendung 122
Schwefeltrioxid 117, 118
Schwefelwasserstoff 112, 113
Silumin 64
Stickstoff 70
Stickstoffdioxid 98 ··· 100

Stickstoffgruppe 69
Stickstoffmonoxid 98
Sulfate 120, 123 ··· 125
–, Darstellung 122
–, Eigenschaften 123
–, Verwendung 124, 125
Sulfat-Ionen, Nachweis 124, 142
Sulfide 114

T

Thilo, Erich 126
Thomson, J. J. 18
Titration 160, 161
Tonerde 65
Triade 37

U

Untersuchung unbekannter Substanzen 147 ··· 150

V

Val s. Grammäquivalent
Valenzelektronen 41
VEB Bergbau- und Hüttenkombinat „Albert Funk" Freiberg 129
VEB Chemiefaserwerk „Friedrich Engels" Premnitz 129
VEB Chemiefaserwerk Schwarza „Wilhelm Pieck" 129
VEB Chemiewerk „Albert Zimmermann" Lauta 68
VEB Chemiewerk Coswig 127
VEB Elektrochemisches Kombinat Bitterfeld 68, 105
VEB Erdölverarbeitungswerk Schwedt 98, 107
VEB Farbenfabrik Wolfen 105, 107, 127
VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht" 97, 98, 107
VEB Mansfeld Kombinat „Wilhelm Pieck" 129
Verbindungen 166, 167
Versuchsprotokoll zur Neutralisationsanalyse 163, 164
–, zur qualitativen Analyse 148 ··· 150
Volumenprozent 79, 151
Vorprobenreaktionen 138 ··· 143
Voruntersuchung 147, 148

W

Wärmeaustauscher 93, 94
Wertigkeit, stöchiometrische 32 ··· 34
Winkler, Clemens 38

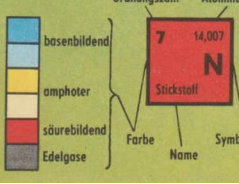
Abbildungen

Bergakademie Freiberg (25); VEB Chemiewerk „Albert Zimmermann" Lauta (40, 41); Dewag Werbung Berlin (43); Louis Held, Weimar (22); Humboldt-Universität Berlin, Institut für Geschichte der Medizin und Naturwissenschaften (23, 55); Werner Kraschewski, Güstrow (85); Heinz Krüger, Falkensee (72); VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht" (53); Wolfgang G. Schröter, Leipzig-Markkleeberg (56); Volk und Wissen, Volkseigener Verlag Berlin (11, 50); VEB Carl Zeiss Jena (32); Zentralbild, Berlin (15, 24, 76).

Periodensystem der Elem

Periode	I. Hauptgruppe	I. Nebengruppe	II. Hauptgruppe	II. Nebengruppe	III. Hauptgruppe	III. Nebengruppe	IV. Hauptgruppe	IV. Nebengruppe	Hauptgrupp
1	1 1,008 H Wasserstoff								
2	3 6,94 Li Lithium		4 9,01 Be Beryllium		5 10,81 B Bor		6 12,01 C Kohlenstoff		7 14,0 N Stickstoff
3	11 22,989 Na Natrium		12 24,31 Mg Magnesium		13 26,98 Al Aluminium		14 28,09 Si Silizium		15 30,9 P Phosphor
4	19 39,10 K Kalium		20 40,08 Ca Kalzium			21 44,96 Sc Skandium		22 47,90 Ti Titan	
		29 63,54 Cu Kupfer		30 65,37 Zn Zink	31 69,72 Ga Gallium		32 72,59 Ge Germanium		33 74,9 As Arsen
5	37 85,47 Rb Rubidium		38 87,62 Sr Strontium			39 88,91 Y Yttrium		40 91,22 Zr Zirkonium	
		47 107,87 Ag Silber		48 112,40 Cd Kadmium	49 114,82 In Indium		50 118,69 Sn Zinn		51 121,7 Sb Antimon
6	55 132,91 Cs Zäsium		56 137,34 Ba Barium			57* 138,91 La Lanthan		72 178,49 Hf Hafnium	
		79 196,97 Au Gold		80 200,59 Hg Quecksilber	81 204,37 Tl Thallium		82 207,19 Pb Blei		83 208,9 Bi Wismut
7	87 [223] Fr Franzium		88 [226] Ra Radium			89** [227] Ac Aktinium			

Schlüssel



* Lanthanide

58	59	60	61	62	63
140,12 Ce Zer	140,91 Pr Praseodym	144,24 Nd Neodym	[147] Pm Promethium	150,35 Sm Samarium	151,96 Eu Europium

** Aktinide

90	91	92	93	94	95
232,04 Th Thorium	[231] Pa Protaktinium	238,03 U Uran	[237] Np Neptunium	[242] Pu Plutonium	[243] Am Amerizium

nte

. Nebengruppe	VI. Hauptgruppe	VI. Nebengruppe	VII. Hauptgruppe	VII. Nebengruppe	VIII. Hauptgruppe	VIII. Nebengruppe
	8 15,999 O Sauerstoff		9 18,998 F Fluor		2 4,003 He Helium	
	16 32,06 S Schwefel		17 35,45 Cl Chlor		10 20,18 Ne Neon	
					18 39,95 Ar Argon	
23 50,94 V Vanadin		24 51,996 Cr Chrom		25 54,94 Mn Mangan	26 55,85 Fe Eisen	27 58,93 Co Kobalt / 28 58,71 Ni Nickel
	34 78,96 Se Selen		35 79,91 Br Brom		36 83,80 Kr Krypton	
41 92,91 Nb Niob		42 95,94 Mo Molybdän		43 [99] Tc Technetium	44 101,07 Ru Ruthenium	45 102,91 Rh Rhodium / 46 106,4 Pd Palladium
	52 127,60 Te Tellur		53 126,90 J Jod		54 131,30 Xe Xenon	
73 180,95 Ta Tantal		74 183,85 W Wolfram		75 186,2 Re Rhenium	76 190,2 Os Osmium	77 192,2 Ir Iridium / 78 195,09 Pt Platin
	84 210 Po Polonium		85 [210] At Astat		86 [222] Rn Radon	

64 157,25 Gd Gadolinium	65 158,92 Tb Terbium	66 162,50 Dy Dysprosium	67 164,93 Ho Holmium	68 167,26 Er Erbium	69 168,93 Tm Thulium	70 173,04 Yb Ytterbium	71 174,97 Lu Lutetium
96 [247] Cm Kurium	97 [247] Bk Berkelium	98 [251] Cf Kalifornium	99 [254] Es Einsteinium	100 [253] Fm Fermium	101 [256] Md Mendelevium	102 [254] No Nobelium	103 [257] Lw Lawrenzium / 104 [260]

030951-1 - 3,30