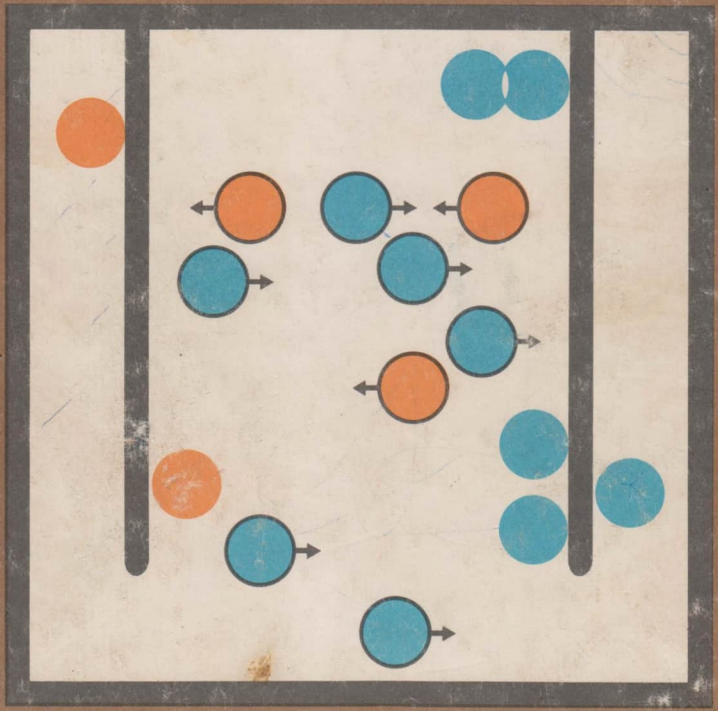
CHEMIE

12



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

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

* Bei diesen Elementen ist die Elektronenkonfiguration der Atome nicht gesichert.

Elektronenkonfiguration der Atome im Grundzustand

CHEMIE

Lehrbuch für Klasse 12



Volk und Wissen Volkseigener Verlag Berlin · 1975

Autoren:

Dr. sc. Horst Bartelt (Elektrochemie)
Studienrat Dr. Wolfram Felber (Thermochemie)
Dr. Ingomar Fitz (Nebengruppenelemente im Periodensystem)
Dr. sc. Günther Furcht (Chemisches Gleichgewicht; Elektrochemie, Abschnitt 22; Praktikum; Schülerexperimente)
Dr. Karl Heinig (Chemie und wissenschaftlich-technischer Fortschritt)
Prof. Dr. habil. Klaus-Dieter Schleinitz (Komplexverbindungen)

Herausgegeben von Studienrat Dr. Wolfram Felber

Redaktionelle Bearbeitung: Werner Trebing, Edward Gutmacher

Vom Ministerium für Volksbildung der Deutschen Demokratischen Republik als Schulbuch bestätigt

3. Auflage
Ausgabe 1973
Lizenz-Nr. 203 · 1000/75 (DN 03 12 52-3)
LSV 0681
Zeichnungen: Fritz Hampel
Typografie: Atelier VWV
Printed in the German Democratic Republic
Gesamtherstellung: Grafischer Großbetrieb Völkerfreundschaft Dresden (III/9/1)
Schrift: 9/10 Gill Monotype
Redaktionsschluß: 31. 10. 1974
Bestell-Nr. 730 522 3
Schulpreis DDR: 3,75

Inhalt

Thermochemie

1 Einheit von Stoffumsatz und Energieumsatz bei chemischen Reaktionen . . 9
Chemische Reaktion und chemisches System *9* Aufgabenstellung für die Thermochemie *10*
2 Innere Energie 12
Begriff *12* Innere Energie als Zustandsfunktion *13* Isochore Prozeßführung *16*
3 Enthalpie 16
Enthalpie als Zustandsfunktion *16* Isobare Prozeßführung *17*
4 Innere Energie und Enthalpie als molare Größen 17
5 Experimentelle Bestimmung der Änderung der Enthalpie und der inneren Energie 20
Grundlagen der Kalorimetrie *20* Durchführung und Auswertung kalorimetrischer Enthalpiebestimmungen *22*
6 Der Satz von *Hess* 25
7 Thermochemische Betrachtung großtechnischer Prozesse 26
8 Wiederholung und Übung 28

Chemisches Gleichgewicht

9 Reaktionsgeschwindigkeit und Massenwirkungsgesetz 29
Reaktionsgeschwindigkeit *29* Massenwirkungsgesetz *32*
10 Bedeutung und allgemeine Anwendung des Massenwirkungsgesetzes . . . 35
11 Anwendungen des Massenwirkungsgesetzes auf homogene gasförmige Systeme 40
Konvertierung von Synthesegas *40* Ammoniaksynthese *41*
12 Dissoziation des Wassers 44
13 Der pH-Wert 46
14 Starke und schwache Säuren und Basen 50
Gleichgewichtskonstanten für die Dissoziation von Säuren und Basen *50* pH-Werte von starken und schwachen Säuren und Basen *51* Dissoziationsgrad *54*
15 Pufferlösungen 55
16 Neutralisation und Hydrolyse 58
Neutralisation *58* Hydrolyse *60*

17 Einführung in die Maßanalyse 62
18 Neutralisationsanalyse 66
19 Anwendungen des Massenwirkungsgesetzes auf heterogene Systeme 71
Löslichkeitsprodukt von Salzen *71* Fraktionierte Fällung der Silberhalogenide *74* Veränderung der Löslichkeit durch gleichionige Zusätze *75*
20 Wiederholung und Übung 76

Elektrochemie

21 Elektrolyte 77
Echte Elektrolyte *77* Auflösung von Salzen in Wasser *77* Potentielle Elektrolyte *79*
22 Die Weiterentwicklung der Säure-Base-Theorie durch *Brönsted* 80
23 Elektrische Leitungsvorgänge 83
24 Elektrolyse als Redoxreaktion 84
Elektrolyse von Kupfer(II)-chloridlösung mit Kohleelektroden *84* Elektrolyse von Kupfer(II)-sulfatlösung mit Kupferelektroden *85*
25 *Faraday*sche Gesetze 86
Erstes *Faraday*sches Gesetz *86* Zweites *Faraday*sches Gesetz *88* *Faraday*sche Konstante *89*
26 Schmelzflußelektrolyse zur technischen Herstellung von Aluminium 90
27 Potentialbildung an Elektroden 93
28 Standardpotentiale 95
29 Elektrochemische Spannungsreihe 96
30 Aufbau galvanischer Zellen 99
31 Primärelemente 100
32 Sekundärelemente 102
Aufbau des Bleisammlers *102* Elektrochemische Reaktionen im Bleisammler *102* Andere Sammlertypen *104*
33 Elektrochemische Korrosion 105
Korrosionserscheinungen *105* Korrosion durch Bildung von Lokalelementen *105* Korrosion bei vernickeltem oder verzinntem Stahlblech *106* Korrosion bei verzinktem Stahlblech *107* Rosten des Eisens *107*
34 Korrosionsschutz 108
Möglichkeiten des Korrosionsschutzes *108* Korrosionsschutz durch Anstrichstoffe *109* Korrosionsschutz durch metallische Überzüge *109* Korrosionsschutz durch andere Überzüge *109* Korrosionsschutz durch Schutzanoden *110*
35 Wiederholung und Übung 110

Nebengruppenelemente im Periodensystem

36 Elektronenkonfiguration in den Atomen der Nebengruppenelemente . . . 111
Aufbauprinzip für die Atome der chemischen Elemente *111* Zustandekommen der Nebengruppen im Periodensystem der Elemente *111* Arten von Nebengruppenelementen *114*

37 Eigenschaften der Elemente und Elektronenkonfiguration der Atome . . . 114
Valenzelektronen, Wertigkeit, Oxydationszahl *114* Stabilität von einfach besetzten und doppelt besetzten Orbitalen *116* Abgeschwächte Periodizität der Nebengruppenelemente in einer Periode *117* Typische und besondere Eigenschaften der Nebengruppenelemente *118*
38 Beziehungen zwischen Nebengruppenelementen und Hauptgruppenelementen 120
39 Redoxreaktionen 122
Korrespondierende Redoxpaare *122* Redoxreaktionen von Chrom- und Manganverbindungen *122*
40 Metallherstellung durch Redoxreaktionen 124
Reduktionsreaktionen *124* Metallherstellung aus Erzen *124*
41 Technische Herstellung von Zink und Kupfer 125
Herstellung von Zink *125* Herstellung von Kupfer *126*
42 Eigenschaften und Verwendung einiger Metalle der Nebengruppen 126
Eigenschaften der Metalle *126* Eigenschaften und Verwendung von Kupfer und einigen Metallen *127*
43 Volkswirtschaftliche Bedeutung von Metallen und Plasten als Werkstoffe . . 129
44 Wiederholung und Übung 130

Komplexverbindungen

45 Darstellung von Komplexverbindungen 131
46 Bestandteile der Komplexverbindungen 132
47 Nomenklatur von Komplexverbindungen 133
48 Chemische Bindung und Struktur bei Komplexen 134
Die koordinative Bindung *135* Die Valenz-Bindungs-Methode *137*
49 Eigenschaften von Komplexverbindungen 139
Ionen in wäßrigen Lösungen *139* Anwendungen des Massenwirkungsgesetzes auf Lösungen von Komplexsalzen *140*
50 Komplexverbindungen in Natur und Technik 142
51 Der fotografische Prozeß 143
Fotomaterial *143* Chemische Reaktionen beim fotografischen Prozeß *144* Herstellung von Fotomaterial in der Deutschen Demokratischen Republik *145*
52 Wiederholung und Übung 148

Praktikum

53 Reaktionsgeschwindigkeit und chemisches Gleichgewicht 150
Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration *150* Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur *150* Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Größe der Oberfläche *150* Einfluß von Katalysatoren auf die Reaktionsgeschwindigkeit *150* Einstellung des chemischen Gleichgewichts *151* Verschiebung der Lage des chemischen Gleichgewichts *151*
54 Säure-Base-Reaktionen 152

55 Redoxreaktionen 152
56 Substitution, Addition, Eliminierung 154
Substitution *154* Addition und Eliminierung *156*

Chemie und wissenschaftlich-technischer Fortschritt

57 Wissenschaftlich-technischer Fortschritt – Hauptfaktor der Entwicklung der Volkswirtschaft in der Deutschen Demokratischen Republik 159
58 Der Anteil der Chemie am wissenschaftlich-technischen Fortschritt in der Deutschen Demokratischen Republik 160

Anhang: Schülerexperimente 167

Register 173

Erläuterungen

1 *Lehrbuchabschnitte.* Das Buch ist in 58 Abschnitte gegliedert, von denen jeder inhaltlich einen abgeschlossenen Gedankengang darstellt. Diese Abschnitte sind fortlaufend numeriert.

Tabellen, Übersichten und Abbildungen im Text sind fortlaufend numeriert.

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

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.

▶ *Zusammenfassung und Merkstoff*

■ *Beispiele zur Erläuterung* des Textes

✱ *Informationswissen*

Symbolverzeichnis

Symbol	Bedeutung	Gebräuchliche Einheit
a	Arbeit (Volumenarbeit)	$l \cdot atm$
A	molare Arbeit (molare Volumenarbeit)	$l \cdot atm \cdot mol^{-1}$
c	spezifische Wärme	$cal \cdot g^{-1} \cdot grd^{-1}$
c	Konzentration	$mol \cdot l^{-1}$
c_m	Molarität (Stoffmengenkonzentration)	$mol \cdot l^{-1}$
$c_{M\%}$	Massenprozent	–
$c_{Mol\%}$	Molprozent	–
c_n	Normalität (Äquivalentmengenkonzentration)	$mol \cdot l^{-1}$
$c_{Vol\%}$	Volumenprozent	–
e	Elementarladung	$A \cdot s$
E°	Standardpotential	V
ΔE	Zellspannung	V
F	*Faraday*sche Konstante	$A \cdot s \cdot mol^{-1}$
h	Enthalpie	$kcal$
ΔH^B	molare Bildungsenthalpie	$kcal \cdot mol^{-1}$
ΔH^G	molare Gitterenthalpie	$kcal \cdot mol^{-1}$
ΔH^H	molare Hydratationsenthalpie	$kcal \cdot mol^{-1}$
ΔH^L	molare Lösungsenthalpie	$kcal \cdot mol^{-1}$
ΔH^R	molare Reaktionsenthalpie	$kcal \cdot mol^{-1}$
ΔH^V	molare Verbrennungsenthalpie	$kcal \cdot mol^{-1}$
I	Stromstärke	A
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	
K	Wärmekapazität	$kcal \cdot grd^{-1}$
K	Gleichgewichtskonstante	
K_A	Komplexbildungskonstante	
K_B	Gleichgewichtskonstante für die Dissoziation einer Base	(je Dissoziationsstufe $mol \cdot l^{-1}$)
K_c	Gleichgewichtskonstante, wenn Konzentrationen der reagierenden Stoffe eingesetzt werden	$(mol \cdot l^{-1})^{\Delta\nu}$
K_D	Komplexzerfallskonstante	
K_p	Gleichgewichtskonstante, wenn Partialdrücke der reagierenden Stoffe eingesetzt werden	$(atm)^{\Delta\nu}$
K_S	Gleichgewichtskonstante für die Dissoziation einer Säure	(je Dissoziationsstufe $mol \cdot l^{-1}$)

Symbol	Bedeutung	Gebräuchliche Einheit
K_w	Ionenprodukt des Wassers	$mol^2 \cdot l^{-2}$
l_o	Löslichkeit in reinem Wasser	$mol \cdot l^{-1}$
L	Löslichkeitsprodukt	
m	Masse	g; kg; t
M	molare Masse	$g \cdot mol^{-1}$
n	Menge zählbarer Objekte (Atome, Moleküle, Ionen, Formelumsätze)	mol
$n_{\ddot{A}}$	Äquivalentmenge	mol
N_L	Loschmidtsche Konstante	mol^{-1}
p	Druck	$kp \cdot cm^2$; atm; Torr
p_i	Partialdruck des Bestandteiles i	atm
pH	negativer dekadischer Logarithmus des Zahlenwertes der Wasserstoff-Ionenkonzentration	–
q	Wärme	cal; kcal
Q	molare Wärme	$kcal \cdot mol^{-1}$
R_o	allgemeine Gaskonstante	$l \cdot atm \cdot grd^{-1} \cdot mol^{-1}$; $cal \cdot grd^{-1} \cdot mol^{-1}$
t	Zeit	s; min; h
T	Temperatur	°K
ΔT	Temperaturdifferenz	grd
u	innere Energie	kcal
ΔU^B	molare Bildungsenergie	$kcal \cdot mol^{-1}$
ΔU^R	molare Reaktionsenergie	$kcal \cdot mol^{-1}$
ΔU^V	molare Verbrennungsenergie	$kcal \cdot mol^{-1}$
v	Reaktionsgeschwindigkeit	$mol \cdot s^{-1}$; $mol \cdot min^{-1}$
V	Volumen	l; ml
V_m	molares Volumen	$l \cdot mol^{-1}$
z	wirksame Wertigkeit, Ladung eines Ions	–
Z	Stoßzahl	s^{-1}
α	Dissoziationsgrad	–
$\alpha; \beta; \gamma; \delta$	Stöchiometriefaktoren	–
Δ	Differenz	–
ε_r	relative Dielektrizitätskonstante	–
η	Stromausbeute	–
ϑ	Temperatur	°C
$\Delta\vartheta$	Temperaturdifferenz	grd
$\Delta\nu$	Differenz der Summen der Stöchiometriefaktoren $\Delta\nu = \gamma + \delta - (\alpha + \beta)$	–
ϱ	Dichte	$g \cdot cm^{-3}$; $g \cdot ml^{-1}$

Thermochemie

Die Thermochemie ist ein Teilgebiet der **physikalischen Chemie.** Die physikalische Chemie ist ein Wissenschaftszweig, bei dem Methoden der Physik, Mathematik und Chemie genutzt werden, um Struktur sowie physikalische und chemische Eigenschaften von Stoffen, Wechselbeziehungen zwischen Stoff- und Energieumwandlungen sowie Ursachen, Bedingungen, Arten und Ablauf chemischer Reaktionen zu erforschen.
Besondere Ziele dieses Wissenschaftszweiges sind Erkenntnis, mathematische Formulierung und Nutzanwendung allgemeiner Gesetzmäßigkeiten der Chemie und der Grenzbereiche zu anderen Wissenschaften. Die physikalische Chemie liefert damit Grundlagen, die zur Entwicklung eines dialektisch-materialistischen Weltbildes beitragen. Speziell sind auf der Basis physikalisch-chemischer Erkenntnisse viele Methoden der chemischen Analyse neu entwickelt oder entscheidend verbessert worden.
Mit Hilfe von Erkenntnissen der physikalischen Chemie ist es außerdem möglich, chemische Reaktionen weitgehend quantitativ zu modellieren. Damit ist eine Voraussetzung gegeben, Verfahren, die im Labor entwickelt wurden, bereits nach kurzer Zeit großtechnisch einsetzen zu können. Insgesamt tragen die Erkenntnisse der physikalischen Chemie entscheidend zum wissenschaftlich-technischen Fortschritt in der chemischen Industrie und darüber hinaus zur Chemisierung der Volkswirtschaft bei.
Zur physikalischen Chemie gehören Teilgebiete, wie Atombau und chemische Bindung, Thermochemie, Kinetik chemischer Reaktionen und Elektrochemie.

▶ **In der physikalischen Chemie werden auf dem Gebiet der Chemie und der Grenzbereiche zu anderen Wissenschaften unter Nutzung von Methoden der Physik, Mathematik und Chemie Erkenntnisse gewonnen, Gesetzmäßigkeiten entdeckt und Theorien aufgestellt, die im Labor und in der Produktion Anwendung finden.**

Einheit von Stoffumsatz und Energieumsatz bei chemischen Reaktionen 1

Chemische Reaktion und chemisches System

Die chemische Reaktion ist ein Vorgang, bei dem Ausgangsstoffe teilweise oder vollständig in Reaktionsprodukte umgewandelt werden. Die Ausgangsstoffe und Reaktionsprodukte sowie Stoffe, die am stöchiometrischen Umsatz nicht beteiligt sind, wie Katalysatoren und Lösungsmittel, einschließlich der zwischen den Teilchen dieser Stoffe auftretenden Wechselwirkungen werden als **chemisches System** bezeichnet.

Dem Wesen nach vollzieht sich die chemische Reaktion im submikroskopischen Bereich. Dabei können folgende Vorgänge eintreten:

- Änderung der Anordnung der Teilchen,
- Änderung der Bindungsverhältnisse zwischen den Teilchen,
- Veränderung von Teilchen im Bereich ihrer äußeren Elektronenschalen. ①

Überwiegend werden diese Veränderungen durch unmittelbar sinnlich wahrnehmbare, makroskopische Erscheinungen begleitet, wie Flammenerscheinungen, Lichterscheinungen, Farbwechsel, Explosionsknall. Eine chemische Reaktion verläuft außerdem entweder unter Wärmeabgabe, dann liegt eine exotherme Reaktion vor, oder die chemische Reaktion ist mit einer Wärmeaufnahme verbunden, dann handelt es sich um eine endotherme Reaktion. Für die Energieabgabe bei chemischen Reaktionen wird das negative Vorzeichen bei der Angabe der Reaktionswärme verwendet. Ein chemisches System kann während der chemischen Reaktion ferner Arbeit an die Umgebung abgeben oder von der Umgebung aufnehmen. ②
Werden Wärme und Arbeit als Energie zusammengefaßt, so gilt die Aussage: Die Abgabe oder Aufnahme von Energie in irgendeiner Form trägt zur Änderung des Zustandes eines chemischen Systems bei.

▶ **Jede chemische Reaktion umfaßt Stoffumsatz und Energieumsatz.**

Aufgabenstellung für die Thermochemie

In der Thermochemie werden quantitative Beziehungen zwischen Stoffumsatz und Energieumsatz untersucht. Dabei ist zu beachten, ob während einer Reaktion Stoffe oder Energie mit der Umgebung ausgetauscht werden oder ob ein solcher Austausch nicht stattfindet. Für die Aufstellung solcher Beziehungen sind daher verschiedene Arten von chemischen Systemen zu unterscheiden (Übersicht 1, S. 11). ③
Bei der Formulierung quantitativer Beziehungen ist außerdem zu beachten, daß die ausgetauschte Wärme und Arbeit abhängt:

- von den umgesetzten Stoffmengen,
- von den jeweils herrschenden Reaktionsbedingungen
- und ob die chemische Reaktion bei konstantem Volumen oder bei konstantem Druck durchgeführt wird.

Um den Zusammenhang zwischen der Stoffmenge und der entstehenden oder aufzuwendenden Wärme und Arbeit bei einer chemischen Reaktion übersichtlich darzustellen, ist wie beim chemischen Rechnen zwischen nichtmolaren Größen und molaren Größen zu unterscheiden. Als Symbole werden für nichtmolare Größen im allgemeinen Kleinbuchstaben, für molare Größen Großbuchstaben angewandt (Übersicht 2):

Übersicht 2 Symbole für nichtmolare Größen und molare Größen

	Größe	Symbol	Einheit
Nichtmolare Größe	Masse	m	g
Molare Größe	molare Masse	M	$g \cdot mol^{-1}$

① Erläutern Sie an Beispielen chemischer Reaktionen das gemeinsame oder teilweise Auftreten von Änderungen der Anordnung der Teilchen, von Änderungen der Bindungsverhältnisse und von Veränderungen der Teilchen im Bereich ihrer äußeren Elektronenschalen!

② Stellen Sie je 2 Beispiele chemischer Experimente zusammen, bei denen vom jeweiligen System Wärme abgegeben beziehungsweise Wärme aufgenommen wird!

③ Unterscheiden Sie folgende Vorgänge nach Arten chemischer Systeme, und begründen Sie Ihre Entscheidung: Reduktion von Kupferoxid durch Eisen im Reagenzglas, Reaktion von Salzsäure mit Zink in einem Zutropfgasentwickler, Auflösen von Natriumhydroxid in Wasser in einem *Dewar*-Gefäß!

Übersicht 1 Arten chemischer Systeme

Art des chemischen Systems	Beziehung zur Umgebung	Beispiele und Erläuterungen
Offenes System	Stoff- und Energieaustausch mit der Umgebung	Durchführung einer Reaktion im offenen Gefäß: Verbrennung von Schwefel auf dem Verbrennungslöffel Durchführung einer Reaktion in einem Reaktionsraum bei ständigem Stoffdurchsatz: Oxydation von Schwefeldioxid zu Schwefeltrioxid im Kontaktofen
Geschlossenes System	Energieaustausch mit der Umgebung, aber kein Stoffaustausch	Durchführung einer Reaktion im offenen Gefäß, wenn bei den herrschenden Bedingungen kein Stoff entweicht: Auflösen eines Salzes in Wasser in einem Reagenzglas Durchführung einer Reaktion im fest verschlossenen Raum: Reaktion von Distickstofftetroxid zu Stickstoffdioxid im zugeschmolzenen Reagenzglas durch Erwärmen beziehungsweise Abkühlen oder Arbeitstakt im Viertaktverbrennungsmotor (beide Ventile geschlossen)
Abgeschlossenes System	weder Energie- noch Stoffaustausch mit der Umgebung	Durchführung einer Reaktion in einem Gefäß mit wärmeisolierenden Wänden: Auflösen eines Salzes in Wasser in einem *Dewar*gefäß ohne Bildung gasförmiger Stoffe

Das Aufstellen quantitativer Zusammenhänge zwischen Stoffumsatz und der Abgabe oder Aufnahme von Energie eines Systems ist eine spezielle Anwendung des **ersten Hauptsatzes der Wärmelehre.**

▶ **In der Thermochemie werden unter Anwendung des ersten Hauptsatzes der Wärmelehre auf chemische Systeme quantitative Zusammenhänge zwischen Stoffumsatz und Energieumsatz bei chemischen Reaktionen untersucht.**

Innere Energie 2

Begriff

Jedes stoffliche System hat eine **Innere Energie u,** die sich in Abhängigkeit vom jeweils herrschenden Zustand aus den verschiedenen Energieformen, wie Translationsenergie, Rotationsenergie, Schwingungsenergie und chemischer Energie der Teilchen (Energievorrat der Teilchen auf Grund ihrer Elektronenanordnung) zusammensetzt. Die innere Energie ist nicht absolut bestimmbar, weil sich kein Nullpunkt für die chemische Energie festlegen läßt. Für praktische Aufgabenstellungen ist es aber bedeutungsvoll, die Änderung der inneren Energie Δu zu ermitteln, die im Verlaufe eines physikalischen Vorganges oder einer chemischen Reaktion eintritt. Dazu wird der erste Hauptsatz der Wärmelehre genutzt.

Hat ein geschlossenes System vor der Reaktion die innere Energie u_1 und nach der Reaktion die innere Energie u_2, so gilt:

$$u_2 - u_1 = \Delta u$$

Die Änderung der inneren Energie Δu, die durch eine chemische Reaktion verursacht wird, kann durch Abgabe oder Aufnahme von Wärme q und durch Abgabe oder Aufnahme von Arbeit a zum Ausdruck kommen: ①

$$\Delta u = q + a$$

Für Δu wird bei sehr kleiner Änderung der inneren Energie du geschrieben. du ist die differentielle Änderung der inneren Energie.

$$du = dq + da$$

Die Abgabe oder Aufnahme von Arbeit erfolgt in vielen Fällen in Form von Volumenarbeit (Abb. 1): ②

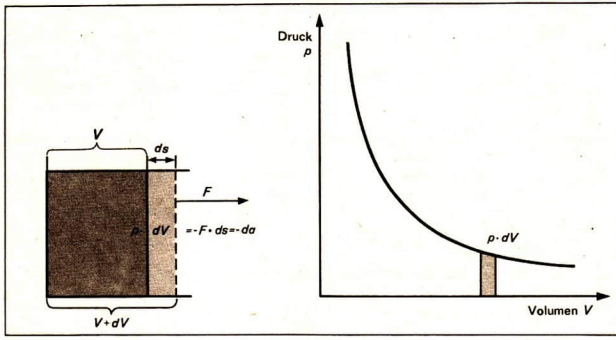


Abb. 1 Wenn sich der Kolben um den Betrag ds nach rechts bewegt, nimmt das eingeschlossene Volumen um dV zu.

① Erläutern Sie an Hand eines physikalischen Vorganges und auf der Basis der kinetischen Wärmetheorie, inwiefern die Zufuhr von Energie in Form mechanischer Arbeit beziehungsweise in Form von Wärme die innere Energie eines Systems beeinflußt!

② Weisen Sie nach, daß die Volumenarbeit $p \cdot \Delta V$ eine mechanische Arbeit ist!

③ Erläutern Sie die Aussage des ersten Hauptsatzes der Wärmelehre in der Form $\Delta u = q + a$!

$$a = -p \cdot \Delta V$$

Ist die Volumenänderung ΔV sehr klein, so wird dV an Stelle von ΔV geschrieben. Damit ergibt sich für die differentielle Änderung der Arbeit:

$$da = -p \cdot dV$$

Das negative Vorzeichen ergibt sich aus der Überlegung, daß eine Volumen**zu**nahme dV gleichbedeutend ist mit einer **Ab**gabe von Volumenarbeit da an die Umgebung und umgekehrt.
Aus diesen Überlegungen folgt für die Änderung der inneren Energie:

$$\Delta u = q - p \cdot \Delta V$$

Die differentielle Änderung der inneren Energie ist dann:

$$du = dq - p \cdot dV$$

Die mathematischen Formulierungen des ersten Hauptsatzes unterscheiden sich in bezug auf die verwendeten Symbole und das Vorzeichen für die Arbeit im Physikunterricht und im Chemieunterricht (Übersicht 3). ③

Übersicht 3 Formulierungen des ersten Hauptsatzes der Wärmelehre

	Physik	Chemie
Innere Energie	W_i	u
Mechanische Arbeit	W_m	$-a$ (meist in Form von Volumenarbeit)
Wärme	W_w	q
Mathematische Form des ersten Hauptsatzes der Wärmlehre	$W_w = \Delta W_i + W_m$	$q = \Delta u - a$ meist in der Form geschrieben: $\Delta u = q + a$

Innere Energie als Zustandsfunktion

An einem einfachen Beispiel soll erklärt werden, daß die Änderung der inneren Energie nur vom Anfangs- und Endzustand eines Vorganges abhängt.
An Hand eines Druck-Volumen-Diagramms läßt sich der Übergang eines geschlossenen gasförmigen Systems mit idealen Eigenschaften der Stoffe von einem Zustand 1 in einen Zustand 2 anschaulich darstellen.

In den beiden Zuständen 1 und 2 ist das System durch die innere Energie u als Funktion der Zustandsgrößen Temperatur T, Volumen V, (Druck p), Stoffmenge n_A, n_B, ... beschrieben.

Zustand 1: $u_1 = f(T_1, V_1\,(p_1), n_{A_1}, n_{B_1}, \cdots)$

Zustand 2: $u_2 = f(T_2, V_2\,(p_2), n_{A_2}, n_{B_2}, \cdots)$

Die Angabe des Druckes p ist überflüssig, weil mit der Angabe der Temperatur T und des Volumens V der Druck p gleichzeitig bestimmt ist. Für das ideale Gas gilt:

$p \cdot V = m \cdot R \cdot T$

Von vielen möglichen Wegen sollen ein Weg über den Zwischenzustand A und ein zweiter Weg über den Zwischenzustand B an Hand des Druck-Volumen-Diagramms erläutert werden (Abb. 2). ①

Weg über A von 1 nach 2: Zunächst erfolgt Abkühlung von der Temperatur T_1 auf die Temperatur T_A, das entspricht einer Wärmeabgabe des Systems an die Umgebung. Bei diesem Prozeß wird das Volumen konstant gehalten: **isochore Prozeßführung.** Das System tauscht mit der Umgebung keine Arbeit aus, der Druck sinkt dabei von p_1 auf p_2.

Ist der Zwischenzustand A erreicht, erfolgt eine Erwärmung von der Temperatur T_A auf die Temperatur T_2, das geschieht durch Wärmezufuhr aus der Umgebung, dabei wird der Druck konstant gehalten: **isobare Prozeßführung.** Das Volumen vergrößert sich von V_1 auf V_2, und damit wird vom System folgende Arbeit an die Umgebung abgegeben:

$a_A = -p_2 \cdot (V_2 - V_1)$

$a_A = -p_2 \cdot \Delta V$

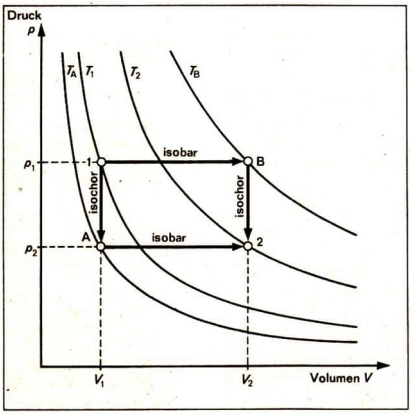


Abb. 2 Ein System kann von einem Zustand 1 auf verschiedenen Wegen in einen Zustand 2 überführt werden.

① Welchen physikalischen Zusammenhang geben die Kurven im Druck-Volumen-Diagramm wieder? Wie heißen diese Kurven?

② Welche Bedeutung hat die Fläche, die zwischen den Strecken von 1 nach A und von B nach 2, den jeweils zugehörigen Ordinaten und der Volumenachse eingeschlossen wird?

Weg über B von 1 nach 2: Zunächst erfolgt Erwärmung von der Temperatur T_1 auf die Temperatur T_B, das geschieht durch Wärmezufuhr aus der Umgebung. Dabei wird der Druck konstant gehalten: isobare Prozeßführung. Das Volumen vergrößert sich von V_1 auf V_2, und damit wird vom System die Arbeit

$$a_B = -p_1 \cdot (V_2 - V_1)$$

$$a_B = -p_1 \cdot \Delta V$$

an die Umgebung abgegeben.
Ist der Zwischenzustand B erreicht, erfolgt unter Wärmeabgabe an die Umgebung eine Abkühlung von der Temperatur T_B auf die Temperatur T_2. Dabei wird das Volumen konstant gehalten: isochore Prozeßführung. Das System tauscht mit der Umgebung keine Arbeit aus. Der Druck sinkt von p_1 auf p_2.
Bei einem Vergleich der beiden unterschiedlichen Wege ist festzustellen, daß in beiden Fällen vom gleichen Anfangszustand aus der gleiche Endzustand erreicht wird:

Weg über A:

$$u_2 - u_1 = \Delta u_A$$

$$\Delta u_A = q_A + a_A$$

Weg über B:

$$u_2 - u_1 = \Delta u_B$$

$$\Delta u_B = q_B + a_B$$

In beiden Fällen findet ein Übergang vom Zustand u_1 in den Zustand u_2 statt. Nach dem Satz von der Erhaltung der Energie gilt:

$$\Delta u_A = \Delta u_B$$

und damit ist auch

$$q_A + a_A = q_B + a_B$$

Aus dem Beispiel geht hervor, daß eine Zustandsänderung Δu in einem geschlossenen System von einem Zustand 1 in einen Zustand 2 nicht vom Weg und nicht von der Prozeßführung abhängt. Außerdem ist festzustellen, daß

$a_A \neq a_B$ ist, weil

$p_1 \neq p_2$ ist. Daraus ist zu schließen, daß auch

$q_A \neq q_B$ ist. ②

Die Wärme q und die Arbeit a, die bei einer chemischen Reaktion mit der Umgebung ausgetauscht werden, hängen vom Weg und der Prozeßführung ab. Diese Größen werden daher **Prozeßgrößen** genannt.

▶ **Die Änderung der Inneren Energie ist durch Anfangs- und Endzustand eines stofflichen Systems gekennzeichnet. Sie ist vom Wege, auf dem die Zustandsänderung erfolgt, und der gewählten Prozeßführung unabhängig. Daher wird die innere Energie als Zustandsfunktion bezeichnet.**

Isochore Prozeßführung

Wird während einer Reaktion eine Volumenänderung ΔV verhindert, so tauscht das System mit der Umgebung nur Wärme, aber keine Volumenarbeit aus. Bei konstantem Volumen $\Delta V = 0$ gilt für die Änderung der inneren Energie:

$$(\Delta u)_V = q_{(V)}$$

Durch den Index (V) wird angegeben, daß es sich um die Reaktionswärme bei konstantem Volumen handelt.

▶ **Die Reaktionswärme bei konstantem Volumen $q_{(V)}$ ist gleich der Änderung der inneren Energie. Sie wird als Reaktionsenergie Δu^R bezeichnet.**

Eine isochore Prozeßführung läßt sich bei Reaktionen mit gasförmigen Stoffen unter Verwendung fest verschlossener Reaktionsräume verwirklichen. Diese Art der Prozeßführung ist annähernd auch in offenen Reaktionsgefäßen erfüllt, wenn die reagierenden Stoffe im flüssigen oder festen Aggregatzustand vorliegen, da auftretende Volumendifferenzen zwischen Ausgangsstoffen und Reaktionsprodukten vernachlässigt werden können.

Enthalpie 3

Enthalpie als Zustandsfunktion

Bei vielen chemischen Reaktionen im Labor und in der Produktion wird bei Atmosphärendruck oder bei einem anderen konstanten Druck gearbeitet. Sind bei den Reaktionen gasförmige Stoffe beteiligt, so können während der Reaktion Volumenänderungen eintreten. Zur Betrachtung derartiger Zustandsänderungen wird neben der inneren Energie eine zweite Zustandsfunktion, die Enthalpie, herangezogen.
Die **Enthalpie** h ist durch folgende Gleichung definiert:

$$h = u + p \cdot V$$

Da die innere Energie u nicht absolut bestimmbar ist, kann auch die Enthalpie h eines Systems nicht absolut ermittelt werden. Bestimmbar sind jedoch Enthalpieänderungen, die beim Übergang von einem Zustand 1 in einen Zustand 2 auftreten.
Durch Differenzieren der Gleichung für die Enthalpie ergibt sich:

$$dh = du + p \cdot dV + V \cdot dp$$

Bei konstantem Druck $dp = 0$ ergibt sich:

$$(dh)_p = du + p \cdot dV$$

Mit dem Index (p) wird angegeben, daß es sich um die Enthalpieänderung bei konstantem Druck handelt.

Für eine endliche isobare Zustandsänderung gilt:

$$(\Delta h)_p = \Delta u + p \cdot \Delta V$$

▶ **Die Enthalpie ist ein Ausdruck des ersten Hauptsatzes der Wärmelehre. Sie ist wie die innere Energie eine Zustandsfunktion.**

① Erklären Sie die Begriffe Reaktionsenergie und Reaktionsenthalpie!

② Erläutern Sie an Beispielen chemischer Experimente die Begriffe isochore und isobare Prozeßführung!

Isobare Prozeßführung

Wird eine chemische Reaktion unter konstantem Druck durchgeführt und ändert sich dabei die Menge der gasförmigen Stoffe, so tauscht das System während der chemischen Reaktion mit der Umgebung Wärme *und* Volumenarbeit aus.
Bei konstantem Druck $\Delta p = 0$ ergibt sich mit Hilfe der Gleichung

$\Delta u = q - p \cdot \Delta V$ (↗ S. 13)

$(\Delta h)_p = q_{(p)}$

$(\Delta h)_p = \Delta h^R$

▶ **Die Reaktionswärme bei konstantem Druck $q_{(p)}$ ist gleich der Änderung der Enthalpie. Sie wird als Reaktionsenthalpie Δh^R bezeichnet.** ① ②

Innere Energie und Enthalpie als molare Größen 4

Die Änderungen der inneren Energie und der Enthalpie sind von den jeweils umgesetzten Stoffmengen abhängig. Werden diese Größen durch die jeweils betrachtete Stoffmenge dividiert, so ergeben sich molare Größen:

molare Reaktionsenergie	molare Reaktionsenthalpie
	$\Delta H^R = \Delta U^R + p \cdot \Delta V_m$
$\Delta U^R = Q_{(V)}$	$\Delta H^R = Q_{(p)}$

Die Größe Q ist die molare Reaktionswärme bei isochorer beziehungsweise isobarer Prozeßführung, ΔV_m ist die molare Volumenänderung während der Reaktion.
Da in der Praxis die Reaktionsenthalpie häufiger als die Reaktionsenergie gebraucht wird, sollen die folgenden Überlegungen nur für die Reaktionsenthalpie dargestellt werden. Analoge Überlegungen wie für die Reaktionsenthalpie gelten auch für die Reaktionsenergie.
Die Angabe der Enthalpieänderung bei einer chemischen Reaktion erfolgt in Form der **molaren Reaktionsenthalpie ΔH^R.** Es sollen zunächst zwei Spezialfälle der molaren Reaktionsenthalpie betrachtet werden.
1. Spezialfall: Ist eine chemische Reaktion eine Synthese einer chemischen Verbindung aus den Elementen, dann wird die molare Reaktionsenthalpie als **molare Bildungsenthalpie ΔH^B** bezeichnet.

▶ **Die molare Bildungsenthalpie ΔH^B ist die molare Reaktionsenthalpie, die unter isobarer Prozeßführung bei der Synthese eines Mols einer Verbindung aus den Elementen auftritt.**

■ $Fe + S \longrightarrow FeS$; $\Delta H^B = -23{,}1$ kcal · mol^{-1}

Bei der Bildung von 1 mol Eisen(II)-sulfid aus den Elementen wird eine Wärmemenge von 23,1 kcal an die Umgebung abgegeben.

Tabelle 1 Molare Bildungsenthalpie einiger Verbindungen bei der Temperatur $T = 298$ °K und dem Druck $p = 760$ Torr

Verbindung	Molare Bildungsenthalpie ΔH^B in kcal · mol^{-1}	Verbindung	Molare Bildungsenthalpie ΔH^B in kcal · mol^{-1}
Aluminiumoxid	— 400	Eisen(II)-sulfid	— 23,1
Silberoxid	— 6,9	Wasser	— 68,3
Kalziumoxid	— 152	Magnesiumoxid	— 146
Kalziumkarbonat	— 289	Ammoniak	— 11
Kalziumkarbid	— 14,5	Stickstoffmonoxid	+ 21,5
Chlordioxid	+ 26,6	Stickstoffdioxid	+ 8,0
Kohlendioxid	— 94	Schwefeldioxid	— 71
Kupfer(II)-oxid	— 38,5	Schwefeltrioxid	— 105 (flüssig)
Eisen(III)-oxid	— 198	Zinkoxid	— 83

2. Spezialfall: Ist eine chemische Reaktion eine Verbrennung eines Elements oder einer chemischen Verbindung, dann wird die molare Reaktionsenthalpie als **molare Verbrennungsenthalpie** ΔH^V bezeichnet.

▶ **Die molare Verbrennungsenthalpie ΔH^V ist die molare Reaktionsenthalpie, die unter isobarer Prozeßführung bei der Verbrennung eines Mols des Stoffes auftritt.**

■ $CH_4 + 2\,O_2 \longrightarrow CO_2 + 2\,H_2O$; $\Delta H^V = -213$ kcal · mol^{-1}

Bei der Verbrennung von 1 mol Methan wird eine Wärmemenge von 213 kcal an die Umgebung abgegeben.

Tabelle 2 Molare Verbrennungsenthalpie einiger Stoffe bei der Temperatur $T = 298$ °K und dem Druck $p = 760$ Torr

Stoff	Molare Verbrennungsenthalpie ΔH^V in kcal · mol^{-1}	Stoff	Molare Verbrennungsenthalpie ΔH^V in kcal · mol^{-1}
Kohlenmonoxid	— 67,6	Äthin	— 312
Methan	— 213	Methanol	— 174
Äthan	— 373	Äthanol	— 326
Äthen	— 337	Benzol	— 782

Allgemeiner Fall: Bei der Angabe der Reaktionsenthalpie einer allgemeinen Reaktion ist es schwierig, die Abhängigkeit der Reaktionsenthalpie von den umgesetzten Stoffmengen auszudrücken, weil im ungünstigsten Falle die Stöchiometriefaktoren in einer Reaktionsgleichung alle von 1 verschieden sein können:

$4\,Fe + 3\,O_2 \longrightarrow 2\,Fe_2O_3$

① Aluminiumoxid hat unter Standardbedingungen eine molare Bildungsenthalpie von
$\Delta H^B = -400$ kcal · mol^{-1}.
Wie groß ist die molare Verbrennungsenthalpie von Aluminium?

② Ammoniak hat unter Standardbedingungen eine molare Bildungsenthalpie von
$\Delta H^B = -11$ kcal · mol^{-1}.
Berechnen Sie die molare Reaktionsenthalpie ΔH^R für die Reaktion
$N_2 + 3\,H_2 \rightleftarrows 2\,NH_3$!

Hier entsteht die Frage: Welche Menge welchen Stoffes soll der Reaktionsenthalpie zugeordnet werden? Für die Angabe der molaren Reaktionsenthalpie soll daher folgende Überlegung gelten: Genauso wie ein Atom, ein Molekül und ein Ion als zählbares Objekt zu betrachten ist, kann auch ein Formelumsatz, d. h. der Umsatz von Teilchen (Atomen, Ionen, Molekülen) entsprechend einer Reaktionsgleichung als zählbares Objekt angesehen werden. Es ist daher möglich,
analog der Objektmenge 1 mol Atome (etwa $6 \cdot 10^{23}$ Atome),
die Objektmenge 1 mol Formelumsätze (etwa $6 \cdot 10^{23}$ Formelumsätze)
bei der Angabe der Reaktionswärme zu verwenden.
Für die Reaktion entsprechend der Reaktionsgleichung

$4\,Fe + 3\,O_2 \longrightarrow 2\,Fe_2O_3$

bedeutet 1 mol Formelumsätze die Reaktion von 4 mol Eisen mit 3 mol molekularem Sauerstoff zu 2 mol Eisen(III)-oxid.
Auf Grund dieser Überlegungen kann geschrieben werden:

$4\,Fe + 3\,O_2 \longrightarrow 2\,Fe_2O_3$; $\qquad \Delta H^R = -396$ kcal · mol^{-1}

Zur eindeutigen Angabe der molaren Reaktionsenthalpie gehört stets die jeweilige Reaktionsgleichung, aus der abgelesen werden kann, auf welche Art von Formelumsätzen die Enthalpieangabe bezogen ist.

▶ **Die molare Reaktionsenthalpie ΔH^R ist die Reaktionsenthalpie je Mol Formelumsätze entsprechend der angegebenen Reaktionsgleichung.**

Bei den Spezialfällen molare Bildungsenthalpie und molare Verbrennungsenthalpie ist die Angabe der zugehörigen Reaktionsgleichung nicht erforderlich, weil hier so viel Formelumsätze betrachtet werden, wie der Synthese von 1 mol einer Verbindung beziehungsweise der Verbrennung von 1 mol eines Stoffes entsprechen.
Molare Bildungsenthalpien und molare Verbrennungsenthalpien werden in Tabellenbüchern angegeben. Soweit es sich um technische Angaben, wie Heizwerte von Brennstoffen, handelt, werden an Stelle der Enthalpie je Stoffmenge auch solche Größen aufgeführt, die auf die Masse oder auf das Volumen bezogen sind. Da Enthalpieänderungen und ebenso auch Änderungen der inneren Energie von Druck und Temperatur abhängen, müssen die Angaben mit dem entsprechenden Druck und der betreffenden Temperatur versehen oder auf Standardbedingungen bezogen werden. Die Standardbedingungen für die Angabe von Enthalpieänderungen sind: ① ②

$T = 298\,^{\circ}K$ und $p = 760$ Torr

Experimentelle Bestimmung der Änderung der Enthalpie und der inneren Energie

5

Grundlagen der Kalorimetrie

Wärme ist nicht direkt meßbar. Beim Übergang einer Wärmemenge q von einem System auf ein anderes System bekannter Masse m und bekannter spezifischer Wärme c tritt aber eine Temperaturdifferenz ΔT auf, die gemessen werden kann: ①

$$q = m \cdot c \cdot \Delta T$$

Diese Methode beruht auf der Erkenntnis des zweiten Hauptsatzes der Wärmelehre, wonach ein Wärmeübergang freiwillig nur so lange von einem System höherer Temperatur in Richtung eines Systems niedrigerer Temperatur stattfindet, bis Temperaturausgleich eingetreten ist. ②
Stehen zwei Systeme miteinander in Wärmekontakt, so gilt nach dem ersten Hauptsatz der Wärmelehre, daß die vom System höherer Temperatur abgegebene Wärme entgegengesetzt gleich der vom System niederer Temperatur aufgenommenen Wärme ist. ③

▶ **Nach dem Gesetz des Wärmeaustausches gilt für Systeme, die in Wärmekontakt stehen:**

Abgegebene Wärme des Systems 1 q_1	**ist entgegengesetzt gleich der**	**aufgenommenen Wärme des Systems 2** q_2

Für eine exotherm verlaufende chemische Reaktion, die in einem Kalorimeter stattfindet, bedeutet das:

Von der Reaktion gelieferte Wärme	ist entgegengesetzt gleich der	vom Kalorimeter und seiner Füllung aufgenommenen Wärme.

$$q_1 = -q_2$$

$$q_{1(p)} = n \cdot \Delta H^B \qquad n = \frac{m}{M} \qquad q_2 = \Delta T \cdot K$$

(isobare Prozeßführung)

$$q_{1(p)} = \frac{m}{M} \Delta H^B$$

$$q_{1(V)} = n \cdot \Delta U^B$$

(isochore Prozeßführung)

$$q_{1(V)} = \frac{m}{M} \Delta U^B$$

K = Wärmekapazität des Kalorimeters (einschließlich Wasserfüllung und Zubehör) in kcal · grd^{-1}

$$\Delta T = T_2 - T_1$$

Bei isobarer Prozeßführung gilt:

$$\frac{m}{M} \Delta H^B = -\Delta T \cdot K$$

① Welcher Unterschied und welcher Zusammenhang besteht zwischen den physikalischen Größen Temperatur und Wärme?

② Formulieren Sie eine Aussage des zweiten Hauptsatzes der Wärmelehre! In welchem Zusammenhang steht diese Aussage mit dem Gesetz des Wärmeaustausches?

③ Inwiefern entspricht das Gesetz des Wärmeaustausches dem ersten Hauptsatz der Wärmelehre?

Für die molare Bildungsenthalpie ΔH^B folgt daraus:

$$\Delta H^B = -\frac{\Delta T \cdot K \cdot M}{m}$$

Entsprechendes trifft für die Bestimmung der molaren Bildungsenergie ΔU^B zu.
Die Bestimmung von Reaktions-, Bildungs- und Verbrennungsenthalpien (-energien) erfolgt mit Hilfe von Kalorimetern. Als Beispiel soll das Kalorimeter mit ruhender Füllung (nichtisothermes Kalorimeter) beschrieben werden (Abb. 3). Es besteht aus einem Kalorimetergefäß, das wärmeisoliert aufgestellt wird. Das Kalorimetergefäß enthält eine Wasserfüllung, einen meist verschließbaren Metallbehälter (die kalorimetrische Bombe), in dem die entsprechende chemische Reaktion durchgeführt wird, ein Thermometer und einen Rührer.
Meßgrößen sind die Masse des eingewogenen Stoffes m und die Temperaturdifferenz ΔT. Die Wärmekapazität K wird meist durch Vergleichsbestimmungen mit Stoffen bekannter molarer Verbrennungsenthalpien oder über die Zufuhr von Elektroenergie, selten rechnerisch ermittelt.
Diese Methode wird vornehmlich für die Verbrennung fester Ausgangsstoffe angewendet.

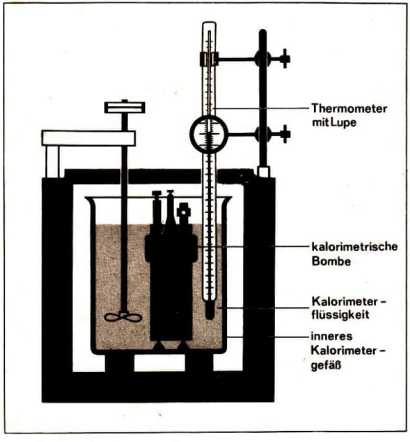


Abb. 3 In einem Kalorimeter mit ruhender Füllung kann die Temperaturerhöhung ermittelt werden, die durch die exotherme Reaktion der Ausgangsstoffe zu den Reaktionsprodukten hervorgerufen wird.

Durchführung und Auswertung kalorimetrischer Enthalpiebestimmungen

1 Im Reaktionsgefäß des Kalorimeters (Abb. 4) befindet sich ein Gemisch von 2,8 g Eisen und 1,6 g Schwefel. Das Gemisch wird mit einem glühenden Draht zur Reaktion gebracht. Aus einer grafischen Darstellung des Temperaturverlaufs ist der Temperaturanstieg des Kalorimeterwassers zu bestimmen.

2 Je 100 ml Natriumhydroxidlösung und Salzsäure, die je 0,1 mol der entsprechenden Stoffe enthalten, werden in Bechergläser eingefüllt und auf etwa 3 grd unter Zimmertemperatur durch Einstellen der Bechergläser in Leitungswasser temperiert.
Die Natriumhydroxidlösung ist in ein Kalorimeter (*Dewar*gefäß) zu füllen. Es ist etwa konstante Temperatur abzuwarten. Die Salzsäure wird auf die gleiche Temperatur wie die Natriumhydroxidlösung im Kalorimeter eingestellt (T_1).
Anschließend ist die Salzsäure in einem Guß unter Rühren zur Natriumhydroxidlösung in das Kalorimeter zu gießen und die Temperatur des Stoffgemisches zu messen, bis sich die Temperatur nicht mehr ändert (T_2).

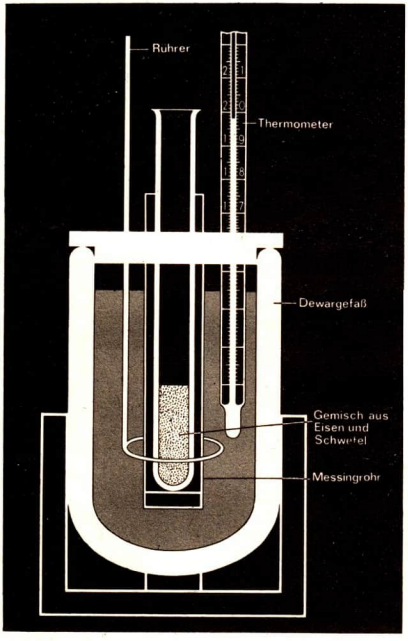


Abb. 4 Aus den Meßgrößen bei der Reaktion zwischen Eisen und Schwefel kann die molare Bildungsenthalpie von Eisen(II)-sulfid ermittelt werden.

① Welcher Art von chemischem System entspricht das betriebsfertige Kalorimeter mit ruhender Füllung?

② Beschreiben Sie das grafische Verfahren zur Ermittlung der Temperaturdifferenz!

③ Weshalb ist es günstig, die Wassertemperatur im Kalorimetergefäß so zu wählen, daß sie vor der Reaktion unter und nach der Reaktion über der Zimmertemperatur liegt?

■ Als erstes Beispiel soll eine einfache Bestimmung der molaren Bildungsenthalpie ΔH^B von Eisensulfid beschrieben werden (Experiment 1). ①

Vor, während und nach der Reaktion ist alle 60 s beziehungsweise 30 s die Temperatur abzulesen. Da die Temperaturänderung nicht augenblicklich erfolgt, ist es zweckmäßig, die Temperaturdifferenz aus einem Temperatur-Zeit-Diagramm grafisch zu ermitteln (Abb. 5). ② ③

Rechengrößen sind nunmehr:

Masse der eingewogenen Stoffe $m_{Fe} + m_S = 4{,}4$ g

molare Masse des Reaktionsprodukts $M_{FeS} = 88$ g · mol^{-1}

Wärmekapazität des Kalorimeters $K = 0{,}56$ kcal · grd^{-1}

sowie die ermittelte Temperaturdifferenz ΔT

Temperaturmeßwerte

Zeit t in s	0	60	120	150	180	210	240	300	360
Temperatur ϑ in °C	18,9	19,0	19,1	19,3	20,3	21,0	21,1	20,9	20,7

Vor- Haupt- Nachperiode

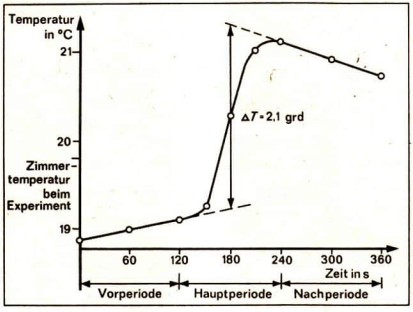


Abb. 5 Die Temperaturdifferenz ΔT läßt sich durch Extrapolieren aus der grafischen Darstellung der Temperaturänderung während des Experiments ermitteln.

Auswertung:

Zuerst wird aus den Temperaturmeßwerten auf grafischem Wege die Temperaturänderung ΔT ermittelt:

$\Delta T = 2{,}1$ grd

Danach sind die Rechengrößen in die Gleichung einzusetzen.

$$\Delta H^B = -\frac{2{,}1 \text{ grd} \cdot 0{,}56 \text{ kcal} \cdot \text{grd}^{-1} \cdot 88 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{4{,}4 \text{ g}}$$

$\Delta H^B = -23{,}6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$

Ergebnis:

Die Bestimmung ergibt bei 20 °C eine molare Bildungsenthalpie für Eisensulfid von

$\Delta H^B = -23{,}6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ① ②

Als zweites Beispiel soll die Bestimmung der molaren Reaktionsenthalpie ΔH^R für die Neutralisation beschrieben werden (Experiment 2).

Rechengrößen sind
die Stoffmengen an Hydroxid- und Wasserstoff-Ionen, die in je 100 ml Ausgangslösung enthalten sind beziehungsweise die Menge des entstandenen Wassers

$n_{H^+} = 0{,}1$ mol $\quad n_{OH^-} = 0{,}1$ mol $\quad n_{H_2O} = 0{,}1$ mol,

die gemessene Temperaturdifferenz $\Delta T = 6{,}7$ grd,
das Volumen des Stoffgemisches $V = 200$ ml,
die spezifische Wärme des Stoffgemisches $c \approx 1 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{grd}^{-1}$,
die Dichte des Stoffgemisches $\varrho \approx 1 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$.
Die Wärmekapazität des Kalorimetergefäßes und des Zubehörs werden vernachlässigt.

Auswertung:

Die Reaktion kann durch die Gleichung

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

beschrieben werden.
Durch die reagierenden Stoffmengen tritt eine Reaktionsenthalpie Δh^R auf, die zur Erwärmung des Stoffgemisches um ΔT führt.
Daher gilt:

$\Delta h^R = -m \cdot c \cdot \Delta T$

Das negative Vorzeichen ergibt sich aus dem Übergang der Wärme aus der chemischen Reaktion auf das Stoffgemisch im Kalorimeter.

Mit der Gleichung

$m = \varrho \cdot V$

ergibt sich

$\Delta h^R = -\varrho \cdot V \cdot c \cdot \Delta T$

① Begründen Sie, welcher Art die molare Reaktionswärme ist, wenn die Bestimmung mit Hilfe einer verschlossenen kalorimetrischen Bombe ausgeführt wurde!

② Berechnen Sie die molare Bildungswärme von Kohlendioxid aus folgenden Größen:
Masse der eingewogenen Holzkohle $m_c = 0{,}20$ g
Temperaturdifferenz $\Delta T = 1{,}6$ grd
Wärmekapazität des Kalorimeters $K = 0{,}96$ kcal · grd^{-1}
Bezugstemperatur $\vartheta = 25$ °C

Ist n_{H_2O} die Menge des entstehenden Wassers, so kann mit dem Zusammenhang $\frac{\Delta h^R}{n_{H_2O}} = \Delta H^R$ folgende Gleichung abgeleitet werden:

$$\Delta H^R = -\frac{\varrho \cdot V \cdot c \cdot \Delta T}{n_{H_2O}}$$

Die Rechengrößen sind in diese Gleichung einzusetzen:

$$\Delta H^R = -\frac{1\ \text{g} \cdot \text{ml}^{-1} \cdot 200\ \text{ml} \cdot 1\ \text{cal} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{grd}^{-1} \cdot 6{,}7\ \text{grd}}{0{,}1\ \text{mol}}$$

$$\Delta H^R = -13{,}4\ \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Ergebnis:

Die Bestimmung ergibt eine molare Reaktionsenthalpie für die Neutralisation von $\Delta H^R = -13{,}4$ kcal · mol^{-1} .

Der Satz von Hess 6

Fast gleichzeitig mit der endgültigen Formulierung des ersten Hauptsatzes der Wärmelehre stellte der russische Chemiker *Hermann Heinrich Hess* im Jahre 1840 den Satz von den konstanten Wärmesummen auf. Mit den gegenwärtig gültigen Begriffen lautet der Satz von *Hess*:

▶ **Unter gleichen Bedingungen ist die molare Reaktionswärme dem Betrage nach vom Wege des durchgeführten Prozesses unabhängig.**

$A \longrightarrow B$	ΔH_1^R	ΔU_1^R
$B \longrightarrow C$	ΔH_2^R	ΔU_1^R
$A \longrightarrow C$	ΔH^R	ΔU^R
	$\Delta H^R = \Delta H_1^R + \Delta H_2^R$	$\Delta U^R = \Delta U_1^R + \Delta U_2^R$

Der Satz von *Hess* ist eine Teilaussage des ersten Hauptsatzes der Wärmelehre. Er schließt folgende Aussage ein:

▶ **Unter gleichen Bedingungen sind die molaren Reaktionswärmen für die Bildung und den Zerfall einer Verbindung entgegengesetzt gleich.**

$A + B \longrightarrow C$	ΔH_1^R	ΔU_1^R	(Bildungsreaktion)
$C \longrightarrow A + B$	ΔH_2^R	ΔU_2^R	(Zerfallsreaktion)
	$\Delta H_1^R = -\Delta H_2^R$	$\Delta U_1^R = -\Delta U_2^R$	

Der Satz von *Hess* läßt sich für die Berechnung molarer Reaktionsenthalpien anwenden, die mit Hilfe der Kalorimetrie nicht bestimmt werden können. ① ②

Eine direkte kalorimetrische Bestimmung der molaren Bildungsenthalpie von Kohlenmonoxid ist nicht möglich, weil bei der Oxydation von Kohlenstoff neben Kohlenmonoxid stets Kohlendioxid entsteht. Bestimmbar sind jedoch die molaren Verbrennungsenthalpien von Kohlenstoff und von Kohlenmonoxid: ③

$\Delta H_C^V = -94{,}0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\Delta H_{CO}^V = -67{,}6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$

Für die Bildung von Kohlendioxid werden zwei Schritte angenommen:

$C + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow CO$	$\Delta H_1^R = \Delta H_{CO}^B$
$CO + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow CO_2$	$\Delta H_2^R = \Delta H_{CO}^V$
$C + O_2 \longrightarrow CO_2$	$\Delta H^R = \Delta H_C^V$

Nach dem Satz von *Hess* gilt:

$\Delta H^R = \Delta H_1^R + \Delta H_2^R$

$\Delta H_C^V = \Delta H_{CO}^B + \Delta H_{CO}^V$

Für die molare Bildungsenthalpie von Kohlenmonoxid ergibt sich:

$\Delta H_{CO}^B = \Delta H_C^V - \Delta H_{CO}^V$

$\Delta H_{CO}^B = -94{,}0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} + 67{,}6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta H_{CO}^B = -26{,}4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$

Thermochemische Betrachtung großtechnischer Prozesse 7

Die ökonomisch-technische Nutzbarkeit eines chemisch-technischen Verfahrens wird wesentlich von den Kosten für die Ausgangsstoffe, vom Energieaufwand und dem Erlös für die Endprodukte bestimmt. Für die Rentabilität ist daher außer der Wahl des Verfahrens, der zweckmäßigen Gestaltung und Anordnung der Apparate und Anlagen die Energiebilanz entscheidend. Der Energieeinsatz ist notwendig zur Vorbereitung der Ausgangsstoffe (Zerkleinerung, Mischen), für die Zufuhr der erforderlichen Wärme bei endothermen Prozessen, zur Trennung und Konfektionierung der Endprodukte (Filtration, Zentrifugieren, Destillieren, Abfüllen, Verpacken) und für den innerbetrieblichen Transport von Ausgangsstoffen, Zwischen- und Endprodukten.
Im Durchschnitt entfallen etwa 50% des Energiebedarfs auf elektrische Antriebe und 50% auf die Zufuhr von Wärme.

① Inwiefern ist der Satz von *Hess* eine Teilaussage des ersten Hauptsatzes der Wärmelehre?

② Inwiefern stimmt die folgende Aussage mit dem ersten Hauptsatz der Wärmelehre überein: Die molare Reaktionsenthalpie einer Bildungsreaktion ist unter gleichen Bedingungen entgegengesetzt gleich der molaren Reaktionsenthalpie der Zerfallsreaktion?

③ Berechnen Sie unter Anwendung des Satzes von *Hess* die molare Reaktionsenthalpie ΔH^R für die Reaktion

$2\,Al + Fe_2O_3 \longrightarrow Al_2O_3 + 2\,Fe$

aus den molaren Bildungsenthalpien für Eisen(III)-oxid $\Delta H_1^B = -198\ kcal \cdot mol^{-1}$ und für Aluminiumoxid $\Delta H_2^B = -400\ kcal \cdot mol^{-1}$!

④ Welche Möglichkeiten bestehen, den Energiebedarf in der chemischen Industrie möglichst gering zu halten?

⑤ Die Herstellung von Wassergas verläuft in einer endothermen Reaktion. Wie kann die erforderliche Wärme für diese Reaktion gewonnen werden? Welche Methoden der Wärmeübertragung können bei diesem chemisch-technischen Verfahren angewendet werden?

Für die günstige Gestaltung der Wärmebilanz ist es notwendig, die ungenutzte Wärmeabgabe durch Wärmestrahlung, Wärmeströmung und Wärmeleitung weitgehend einzuschränken. Der ungenutzten Wärmeabgabe wird durch Anwendung von Wärmedämmstoffen und durch Einsatz von Wärmeaustauschern begegnet.

■ Oxydation von Schwefeldioxid zu Schwefeltrioxid im Kontaktverfahren:

$2\,SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,SO_3 \quad ; \quad \Delta H^R = -46\ kcal \cdot mol^{-1}$

Nach dem Prinzip von *Le Chatelier* ergibt sich für diese exotherm verlaufende Reaktion, daß die Ausbeute des Schwefeltrioxids mit steigender Temperatur sinkt (Abb. 6). Um die entstehende Reaktionswärme abzuführen, wird der Kontaktofen mit einem Wärmeaustauscher gekoppelt, der die Wärme zum Teil an die Ausgangsstoffe überträgt.

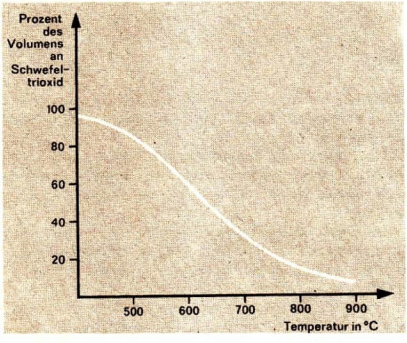


Abb. 6 Bei der Oxydation von Schwefeldioxid zu Schwefeltrioxid nach dem Kontaktverfahren hängt die Ausbeute des Schwefeltrioxids von der Temperatur ab.

Übersicht 4 Kopplung von endothermen und exothermen Reaktionen

Art der Kopplung	■
Kopplung im gleichen Reaktionsapparat und zur gleichen Zeit	Kalkbrennen, Schachtofenprozesse zur Herstellung von Metallen Mischgaserzeugung
Kopplung im gleichen Reaktionsapparat, in zeitlicher Aufeinanderfolge	Herstellung von Luftgas und Wassergas (Heißblasen, Kaltblasen)
Kopplung in getrennten Reaktionsapparaten unter Nutzung der Verbrennungswärme eines Teiles der entstehenden brennbaren gasförmigen Reaktionsprodukte	Entgasung von Kohle: Direktbeheizung der Reaktionskammern Roheisenerzeugung im Hochofen: Aufheizen von Winderhitzern, die als Wärmespeicher wirken und zur Aufheizung der Frischluft dienen Stahlerzeugung und Glasherstellung

Bei endothermen Reaktionen ist eine ständige Wärmezufuhr notwendig, um die jeweils günstige Reaktionstemperatur aufrechtzuerhalten. Vielfach wird die endotherme Reaktion mit einer exothermen Reaktion gekoppelt (Übersicht 4). ④ ⑤ (↗ S. 27)

▶ **Die chemische Industrie gehört zu den energieintensiven Industriezweigen. Eine rationelle Produktion erfordert insbesondere eine sorgfältige Wärmebilanz. Zur Erzielung einer günstigen Wärmebilanz werden in der chemischen Industrie eingesetzt:**
Wärmedämmungen gegen Wärmeabstrahlungsverluste,
Wärmeaustauscher zwischen Ausgangsstoffen und Reaktionsprodukten,
direkte und indirekte Kopplungen von endothermen und exothermen Reaktionen,
Wärmespeicher als Wärmeübertragungselemente.

Wiederholung und Übung 8

1. Berechnen Sie die Volumenarbeit, die bei einem Druck von $p = 760$ Torr und einer Temperatur von $T = 298$ °K bei konstantem Druck durch Reaktion von 10 g Zink mit Salzsäure vom System abgegeben wird!
2. Unter welchen Bedingungen ist bei chemischen Reaktionen $\Delta U \approx \Delta H$?
3. Erläutern Sie Zusammenhänge und Unterschiede zwischen den Begriffen molare Reaktionsenergie und -enthalpie, molare Bildungsenergie und -enthalpie und molare Verbrennungsenergie und -enthalpie!
4. Welcher Zusammenhang besteht zwischen dem ersten Hauptsatz der Wärmelehre, dem Satz von *Hess* und der Aussage, daß die molaren Reaktionsenthalpien, die bei der Bildung und dem Zerfall einer Verbindung auftreten, unter gleichen Bedingungen entgegengesetzt gleich sind?
5. Erläutern Sie an zwei selbst gewählten Beispielen endotherm verlaufender großtechnischer Prozesse, wie die erforderliche Wärme gewonnen werden kann!

Chemisches Gleichgewicht

Die reagierenden Stoffe bei chemischen Reaktionen sind gasförmig, flüssig oder fest. Sie können sich unter Ausbildung **homogener Systeme** vollständig miteinander mischen, wenn Flüssigkeiten mit gleichen oder ähnlichen Atomgruppen im Molekül, Lösungen oder Gase vorliegen, oder sie sind im Gemisch durch Trennungsflächen voneinander abgegrenzt und bilden dann **heterogene Systeme.** Heterogene Systeme bestehen aus mindestens **2 Phasen**, die durch Grenzflächen voneinander getrennt sind. Jede dieser Phasen ist in sich homogen, das heißt physikalisch gleichartig. Zu den heterogenen Systemen gehören fest-feste, fest-flüssige, fest-gasförmige, flüssig-flüssige und flüssig-gasförmige Systeme. Die chemischen Reaktionen führen in einem geschlossenen System zu einem chemischen Gleichgewicht. ① (↗ S. 31)

Reaktionsgeschwindigkeit und Massenwirkungsgesetz 9

Reaktionsgeschwindigkeit

In einem geschlossenen Reaktionsraum soll bei einer bestimmten Temperatur eine chemische Reaktion zwischen den Stoffen A und B nach der Reaktionsgleichung

$A + B \longrightarrow C + D$ vollständig ablaufen.

Es wird vorausgesetzt, daß sich bei dieser Modellreaktion die Teilchen der Stoffe A und B im Reaktionsraum mit unterschiedlicher Geschwindigkeit frei bewegen (Abb. 7) und

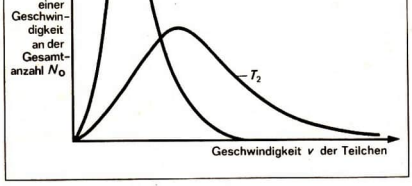


Abb. 7 Die Geschwindigkeit der Moleküle eines Gases ist bei verschiedenen Temperaturen unterschiedlich.

aufeinander keine Anziehungs- oder Abstoßungskräfte ausüben. Die Mehrzahl der Zusammenstöße zwischen den Teilchen der Stoffe A und B verläuft elastisch. Es kommen aber auch unelastische Zusammenstöße zwischen den Teilchen zustande, die mit Elektronenumordnungen verbunden sind. Diese Zusammenstöße zwischen den Teilchen lösen die chemische Reaktion aus (Abb. 8). Die momentane Geschwindigkeit v, mit der die Reaktion im System fortschreitet, hängt von der Anzahl der Zusammenstöße in einer bestimmten Zeit ab. Die Stoßzahl Z ist jeweils der momentanen Anzahl der Teilchen A und B im Reaktionsraum und damit der momentanen Konzentration der Ausgangsstoffe c_A und c_B proportional (Abb. 9).

$v \sim Z; \quad Z \sim c_A; \quad Z \sim c_B$

$Z \sim c_A \cdot c_B \qquad v \sim c_A \cdot c_B$

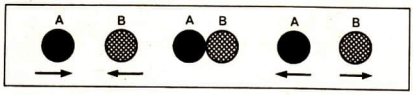
Nicht alle Zusammenstöße von Teilchen der Stoffe A und B führen zu chemischen Reaktionen, sondern nur diejenigen Zusammenstöße, bei denen die betreffenden Teilchen eine bestimmte Mindestenergie haben. Die Differenz zwischen der Energie, die die Teilchen mindestens erreicht haben müssen, um miteinander zu reagieren, und der mittleren Energie E_A der Teilchen eines Systems vor der Reaktion ist die Aktivierungsenergie E_Z (Abb. 10).
Für die momentane Reaktionsgeschwindigkeit einer chemischen Reaktion ergibt sich aus

$v \sim c_A \cdot c_B$

folgende Geschwindigkeitsgleichung:

$v = k \cdot c_A \cdot c_B$

In dieser Gleichung ist der Proportionalitätsfaktor k die Geschwindigkeitskonstante der chemischen Reaktion. ② ③ ④



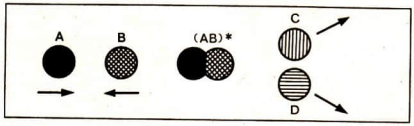


Abb. 8 Elastische Zusammenstöße von Teilchen führen nicht zu einer chemischen Reaktion. Unelastische Zusammenstöße von Teilchen können eine chemische Reaktion auslösen.

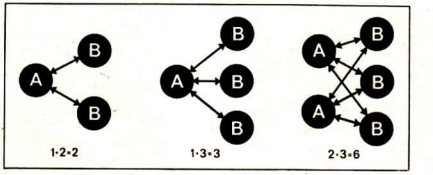


Abb. 9 Die Stoßzahl hängt von der Anzahl der vorhandenen Teilchen im Reaktionsraum ab. Die Stoßzahl ist dem Produkt der Teilchenzahlen proportional.

① Aus welchen Phasen bestehen folgende Systeme: Milch, Nebel, Luft, Rauch?

② Begründen Sie, weshalb die Geschwindigkeitskonstante k kleiner als 1 ist!

③ Formulieren Sie die Geschwindigkeitsgleichungen für folgende Reaktionen:

$$A \longrightarrow B + C$$
$$2\,A \longrightarrow B$$
$$2\,A + 5\,B \longrightarrow 3\,C$$

Berücksichtigen Sie dabei die Beziehung $2\,A = A + A!$

④ Formulieren Sie die Geschwindigkeitsgleichungen für folgende Reaktionen (vereinfacht als Reaktionen betrachtet, die nicht aus Teilreaktionen bestehen):

$$H_2 + J_2 \longrightarrow 2\,HJ \qquad 2\,NO + O_2 \longrightarrow 2\,NO_2$$
$$N_2 + 3\,H_2 \longrightarrow 2\,NH_3 \qquad 2\,NO_2 \longrightarrow N_2O_4$$

Die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion nimmt zu

- durch *Konzentrationserhöhung* eines Ausgangsstoffes oder beider Ausgangsstoffe,
- durch *Temperaturerhöhung*, weil damit die mittlere Geschwindigkeit der Teilchen ansteigt und deshalb in einer bestimmten Zeit mehr Zusammenstöße stattfinden und

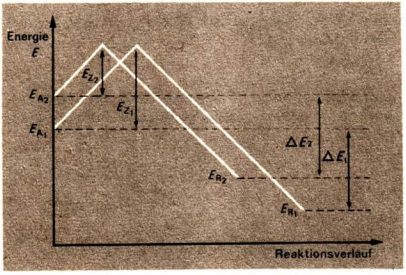


Abb. 10 Die Reaktionsgeschwindigkeit einer chemischen Reaktion ist von der Temperatur abhängig.
E_A Energie der Ausgangsstoffe
E_Z Aktivierungsenergie
E_R Energie der Reaktionsprodukte
ΔE Differenz zwischen Energie der Ausgangsstoffe E_A und der Energie der Reaktionsprodukte E_R

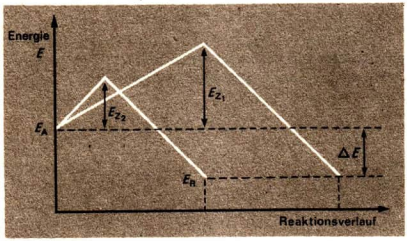


Abb. 11 Die Reaktionsgeschwindigkeit einer chemischen Reaktion ist von der Wirkung von Katalysatoren abhängig (Erklärung der Symbole ↗ Abb. 10).

mehr Teilchen die erforderliche Mindestenergie haben als bei niedriger Temperatur [$k = f(T)$]; die Reaktionsgeschwindigkeit einer chemischen Reaktion verdoppelt bis verdreifacht sich bei einer Temperaturerhöhung um 10 grd,

- durch *Katalysatoren*, sie verändern den Reaktionsverlauf und damit gleichzeitig die Aktivierungsenergie (Abb. 11, S. 31). ① ② ③ ④

▶ **Die Reaktionsgeschwindigkeit einer chemischen Reaktion ist von der Konzentration der reagierenden Stoffe, von der Temperatur und der Wirkung von Katalysatoren abhängig.**

Mit fortschreitender Reaktion ändert sich die Reaktionsgeschwindigkeit in einem geschlossenen System ständig, weil durch Umsetzung von Teilchen der Stoffe A und B zu Teilchen der Stoffe C und D die Konzentration der Ausgangsstoffe laufend abnimmt. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird daher als Differentialquotient definiert. Für die Reaktionsgeschwindigkeit gilt zu jedem beliebigen Zeitpunkt:

$$v = -\frac{dc_A}{dt} \qquad v = \frac{dc_C}{dt}$$

$$v = -\frac{dc_B}{dt} \qquad v = \frac{dc_D}{dt}$$

Die Minuszeichen sind erforderlich, weil die Konzentration der Stoffe A und B mit fortschreitender Reaktion abnimmt.
Bei der Betrachtung der chemischen Reaktion zwischen den Teilchen der Stoffe A und B wurde vorausgesetzt, daß die Reaktionsgleichung

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

den Reaktionsablauf richtig beschreibt. Im allgemeinen sind aber die Reaktionsgleichungen nur Bruttogleichungen, die den Ablauf mehrerer einander folgender Teilreaktionen summarisch wiedergeben:

■
$$A \longrightarrow C + E$$
$$E + B \longrightarrow D$$
$$\overline{A + B \longrightarrow C + D}$$

Jede der Teilreaktionen verläuft nach einer speziellen Geschwindigkeitsgleichung.

Massenwirkungsgesetz

Chemische Reaktionen laufen in geschlossenen Systemen im allgemeinen nicht entsprechend der Reaktionsgleichung vollständig ab; sie kommen vielmehr nach einiger Zeit scheinbar zum Stillstand. Während die Geschwindigkeit der Reaktion

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

$$v_H = -\frac{dc_A}{dt}$$

$$v_H = -\frac{dc_B}{dt}$$

$$v_H = k_1 \cdot c_A \cdot c_B$$

① Welche Vorstellungen haben Sie von einem Teilchen, das sich im reaktionsbereiten Zustand befindet?

② Nennen Sie technisch wichtige Reaktionen, deren Reaktionsgeschwindigkeiten durch Katalysatoren beschleunigt werden!

③ Erläutern Sie an einem Beispiel die Wirkungsweise von Katalysatoren!

④ Zeichnen Sie die grafische Darstellung für eine chemische Reaktion mit negativer Katalyse! Vergleichen Sie den Verlauf einer negativen Katalyse mit dem Verlauf einer positiven Katalyse!

mit sinkender Konzentration der Stoffe A und B ständig geringer wird, reagieren die Reaktionsprodukte C und D zu den Ausgangsstoffen A und B:

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

Die Reaktionsgeschwindigkeit dieser Reaktion wird ständig größer, weil die Konzentrationen der Stoffe C und D im Reaktionsverlauf auch größer werden:

$$v_R = -\frac{dc_C}{dt}$$

$$v_R = -\frac{dc_D}{dt}$$

$$v_R = k_2 \cdot c_C \cdot c_D$$

Die chemische Reaktion kommt nach außen hin zum Stillstand, wenn die Reaktionsgeschwindigkeiten für die Hinreaktion v_H und für die Rückreaktion v_R gleich sind:

$$v_H = v_R$$

Ist dieser Zustand erreicht, dann stehen die Ausgangsstoffe und die Reaktionsprodukte miteinander im chemischen Gleichgewicht. Die Konzentrationen der Ausgangsstoffe und der Reaktionsprodukte bleiben im chemischen Gleichgewicht unverändert (Abb. 12). Die vorliegenden Konzentrationen sind die **Gleichgewichtskonzentrationen**, sie unterscheiden sich in jedem Falle von den Ausgangskonzentrationen.

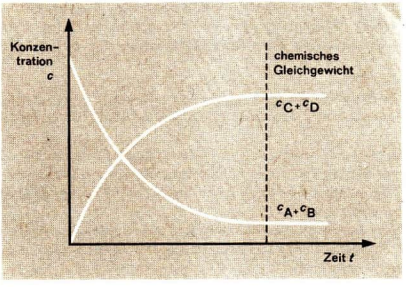


Abb. 12 Die Konzentrationen der Ausgangsstoffe und Reaktionsprodukte verändern sich mit dem Reaktionsverlauf. Das chemische Gleichgewicht ist erreicht, wenn die Konzentrationen der Ausgangsstoffe und der Reaktionsprodukte konstant bleiben.

Nach Einstellung des chemischen Gleichgewichts sind die Reaktionsgeschwindigkeiten der Hin- und Rückreaktion dem Betrage nach gleich. Die Konzentrationen der Ausgangsstoffe und der Reaktionsprodukte ändern sich nicht mehr.

Für das chemische Gleichgewicht zwischen den Stoffen A, B, C und D gilt:

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

$$v_H = k_1 \cdot c_A \cdot c_B$$

$$v_R = k_2 \cdot c_C \cdot c_D$$

$$k_1 \cdot c_A \cdot c_B = k_2 \cdot c_C \cdot c_D$$

$$\frac{c_C \cdot c_D}{c_A \cdot c_B} = \frac{k_1}{k_2}$$

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

Diese Beziehung wird als **Massenwirkungsgesetz (MWG)** bezeichnet. Die Konstante K ist die Gleichgewichtskonstante.
Für die allgemeine Reaktion

$$\alpha A + \beta B \rightleftarrows \gamma C + \delta D$$

lautet die Gleichung des Massenwirkungsgesetzes

$$\frac{c_C^{\gamma} \cdot c_D^{\delta}}{c_A^{\alpha} \cdot c_B^{\beta}} = K,$$

unabhängig davon, welche Teilreaktionen tatsächlich ablaufen. ①

Massenwirkungsgesetz:

Im chemischen Gleichgewicht ist der Quotient aus dem Produkt der Konzentrationen der Reaktionsprodukte und dem Produkt der Konzentrationen der Ausgangsstoffe bei gegebener Temperatur eine Konstante. Die Stöchiometriefaktoren der chemischen Gleichung werden in die Gleichung des Massenwirkungsgesetzes als Exponenten der Konzentrationen der zugehörigen Stoffe eingesetzt.

Die Gleichgewichtskonstante K ist temperaturabhängig, weil eine Temperaturänderung unterschiedlich starke Veränderungen der Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 hervorruft.
Temperaturänderung führt daher zwangsläufig zu einer anderen Lage des chemischen Gleichgewichts: Bei endothermen Reaktionen wird die Gleichgewichtskonstante K mit steigender Temperatur größer. Bei exothermen Reaktionen nimmt die Gleichgewichtskonstante K mit steigender Temperatur ab.
Katalysatoren beeinflussen die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 in gleicher Weise. Sie haben daher keinen Einfluß auf die Gleichgewichtskonstante K, sie beeinflussen also die Lage des chemischen Gleichgewichts nicht.

① Stellen Sie die Gleichung des Massenwirkungsgesetzes für folgende Reaktionen auf:

$A \rightleftarrows B + C$ $\qquad$ $H_2 + J_2 \rightleftarrows 2\,HJ$

$2\,A \rightleftarrows B$ $\qquad$ $N_2 + 3\,H_2 \rightleftarrows 2\,NH_3$

$2\,A + 5\,B \rightleftarrows 3\,C$ $\qquad$ $2\,NO + O_2 \rightleftarrows 2\,NO_2$

$2\,A + B \rightleftarrows 2\,C$ $\qquad$ $2\,SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,SO_3$

② Wenden Sie das Prinzip von *Le Chatelier* auf eine selbstgewählte Gasreaktion an!

Bedeutung und allgemeine Anwendung des Massenwirkungsgesetzes 10

Das Massenwirkungsgesetz wurde 1867 gemeinsam von dem norwegischen Mathematiker *Cato Maximilian Guldberg* und dem norwegischen Chemiker *Peter Waage* entdeckt. *Guldberg* und *Waage* erkannten, daß prinzipiell alle chemischen Reaktionen umkehrbar sind und in einem geschlossenen System zu einem dynamischen Gleichgewicht führen. Es herrscht niemals ein Zustand der Ruhe; ständig laufen Hin- und Rückreaktion ab. Das Verhältnis von Hin- und Rückreaktion ist ein Beispiel für die dialektischen Widersprüche in der Natur. Die Einheit der Gegensätze Hinreaktion und Rückreaktion zeigt sich darin, daß in einem geschlossenen System eine Reaktion von der anderen Reaktion abhängt.

Die Entdeckung des Massenwirkungsgesetzes als ein chemisches Grundgesetz war für die Entwicklung der Wissenschaft Chemie außerordentlich bedeutsam. Mit seiner Hilfe und den Erkenntnissen über die chemische Thermodynamik ist es möglich, die Ausbeute von Reaktionsprodukten vorauszuberechnen und durch Wahl geeigneter Bedingungen optimal zu gestalten. Nach dem Prinzip von *Le Chatelier* lassen sich dagegen nur Änderungen der Lage des chemischen Gleichgewichts abschätzen, die durch Änderung von Reaktionsbedingungen (z. B. der Temperatur) hervorgerufen werden. ②

Die besondere Bedeutung des Massenwirkungsgesetzes liegt in seiner unmittelbaren Anwendbarkeit zur Steuerung von Prozessen in der chemischen Produktion. Bei konsequenter Anwendung des Massenwirkungsgesetzes ist es möglich, chemisch-technische Prozesse unter günstigen wirtschaftlichen Bedingungen durchzuführen. Dabei kann insbesondere die Ausbeute an Reaktionsprodukten, d. h. der Quotient aus der praktisch erhaltenen Menge und der theoretisch ermittelten Menge von Reaktionsprodukten unter der Annahme einer vollständig ablaufenden Reaktion zwischen den Ausgangsstoffen, beeinflußt werden.

Das Massenwirkungsgesetz wurde für eine Modellreaktion und unter bestimmten Voraussetzungen hergeleitet (↗ S. 29). Dieser Modellreaktion entsprechen am besten Gasreaktionen, bei denen ideale Eigenschaften der reagierenden Stoffe vorausgesetzt werden können, und Reaktionen in verdünnten Lösungen. Es muß aber betont werden, daß das Massenwirkungsgesetz ein allgemeingültiges Gesetz des chemischen Gleichgewichts ist. Es ist daher grundsätzlich auf alle chemischen Reaktionen in homogenen und in heterogenen Systemen anwendbar. In vielen Systemen sind die Voraussetzungen für ideale Eigenschaften der reagierenden Stoffe bei mittleren und höheren Konzentrationen nicht mehr gegeben. Bei heterogenen Reaktionen kommt hinzu, daß die Reaktionsgeschwindigkeit noch zusätzlich von der Größe und Form der Grenzflächen, an denen die Reaktionen stattfinden, abhängt. In diesen Fällen kommen richtige Ergebnisse

zustande, wenn die Abweichungen von den idealen Eigenschaften der Stoffe durch Korrekturfaktoren in der Gleichung des Massenwirkungsgesetzes berücksichtigt werden. ① ② ③ ④ ⑤ ⑥

Aus dem Massenwirkungsgesetz ergeben sich folgende praktisch wichtigen Aussagen über Reaktionen in geschlossenen Systemen:

1. Aus der Größe der Gleichgewichtskonstanten K ist die Lage des chemischen Gleichgewichts ersichtlich. Bei großen Beträgen der Gleichgewichtskonstanten K liegt das chemische Gleichgewicht auf der Seite der Reaktionsprodukte. Bei kleinen Beträgen der Gleichgewichtskonstanten K liegt das chemische Gleichgewicht auf der Seite der Ausgangsstoffe.

Die Ausbeute an Reaktionsprodukten erhöht sich bei exothermen Reaktionen mit sinkender Temperatur, bei endothermen Reaktionen mit steigender Temperatur. ⑦ ⑧

2. Durch Erhöhung der Konzentration eines Ausgangsstoffes oder beider Ausgangsstoffe A und B erhöht sich bei gegebener Temperatur die Konzentration der Reaktionsprodukte C und D im chemischen Gleichgewicht.

■ Für die Reaktion

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

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

ergeben sich bei einer Gleichgewichtskonstanten von $K = 1$ die folgenden Zusammenhänge (Tab. 3):

Tabelle 3 Konzentration der reagierenden Stoffe im chemischen Gleichgewicht

Reagierende Stoffe	Ausgangskonzentration der reagierenden Stoffe in mol · l^{-1}			Konzentration der reagierenden Stoffe im Gleichgewicht in mol · l^{-1}		
	a	b	c	a	b	c
A	2	2	4	1	$\frac{2}{3}$	2
B	2	4	4	1	$\frac{8}{3}$	2
C	—	—	—	1	$\frac{4}{3}$	2
D	—	—	—	1	$\frac{4}{3}$	2

Bei chemisch-technischen Prozessen ist häufig im Stoffgemisch der billigere der Ausgangsstoffe im Überschuß enthalten, um einen annähernd vollständigen Umsatz eines teuren Ausgangsstoffes zu erreichen. So wird beispielsweise die Oxydation von Schwefeldioxid zu Schwefeltrioxid mit einem großen Überschuß von Sauerstoff durchgeführt. Auch bei analytischen Fällungsreaktionen wird mit überschüssigem Fällungsmittel gearbeitet (↗ S. 76).

① Nennen Sie charakteristische Eigenschaften von Stoffen im gasförmigen, flüssigen und festen Aggregatzustand!

② Erläutern Sie die Modellvorstellungen vom idealen Gaszustand! Wodurch unterscheidet sich ein reales Gas von einem idealen Gas? Wann hat ein Gas annähernd ideale Eigenschaften?

③ Erläutern Sie die Begriffe homogenes System, heterogenes System, Grenzfläche!

④ Warum sind Reaktionen in Gasen und Reaktionen in verdünnten Lösungen miteinander vergleichbar?

⑤ Begründen Sie, weshalb besonders Elektrolytlösungen auch schon bei relativ geringen Konzentrationen nicht mehr annähernd ideale Eigenschaften haben!

⑥ Nennen Sie Beispiele für reine flüssige und feste Phasen!

⑦ Nennen Sie chemisch-technische Verfahren, bei denen die Ausbeute der Reaktionsprodukte mit Temperaturerhöhung steigt beziehungsweise sinkt!

⑧ Warum sind die optimalen Reaktionsbedingungen für chemisch-technische Verfahren häufig nicht realisierbar?

3. Die Ausbeute an Reaktionsprodukten vergrößert sich auch, wenn ein Reaktionsprodukt (z. B. der Stoff C) ständig aus dem Gleichgewicht durch Abdestillieren, Kondensieren, Ausfällen oder Komplexbildung entfernt wird. Die Stoffe A und B reagieren dann praktisch bis zum vollständigen Umsatz eines Ausgangsstoffes zu den Reaktionsprodukten C und D. Eine Einstellung des chemischen Gleichgewichts kommt nicht zustande.

Bei der Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf chemische Reaktionen wurden bisher für die Konzentration der miteinander reagierenden Stoffe angenommene Größen benutzt (Tab. 4). Zur Beschreibung der Zusammensetzung von Stoffgemischen sind verschiedene Größen notwendig. Die wichtigsten Größen sind Masseprozent, Volumenprozent, Molprozent, Molarität und Normalität (Übersicht 5, S. 38). Für die Ermittlung der Normalität müssen die Begriffe Äquivalentmenge und wirksame Wertigkeit berücksichtigt werden.

▶ **Die Äquivalentmenge $n_{\ddot{A}}$ ist das Produkt aus der wirksamen Wertigkeit z und der Stoffmenge n.**

$$n_{\ddot{A}} = z \cdot n$$

Die wirksame Wertigkeit z ist gleich der Anzahl Mol an atomarem Wasserstoff, die 1 mol des reagierenden Stoffes entspricht.
Die wirksame Wertigkeit der Schwefelsäure ist $z = 2$,
da aus 1 mol Schwefelsäure bei der Reaktion mit unedlen Metallen 2 mol atomarer Wasserstoff entstehen.

■ Die Molarität und die Normalität einer Schwefelsäurelösung sind zu berechnen, die 9,8 g Schwefelsäure in 100 ml Säurelösung enthält.

9,8 g H_2SO_4 $\triangleq$ 0,1 mol H_2SO_4

$$c_m = \frac{n}{V} \qquad c_n = \frac{z \cdot n}{V}$$

$$c_m = \frac{0{,}1\ \text{mol}}{0{,}1\ \text{l}} \qquad c_n = \frac{2 \cdot 0{,}1\ \text{mol}}{0{,}1\ \text{l}}$$

$$c_m = 1\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \qquad c_n = 2\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

Die Molarität der Schwefelsäurelösung beträgt 1, die Schwefelsäurelösung ist 1 molar. Die Lösung wird als 1 m Schwefelsäure bezeichnet. Die Normalität der Schwefelsäurelösung beträgt 2, die Schwefelsäurelösung ist 2 normal. Die Lösung wird als 2 n Schwefelsäure bezeichnet.

Übersicht 5 Größen zur Beschreibung der Zusammensetzung von Stoffgemischen ① ②

Größe für die Konzentration	Definition	Zeichenerklärung
Masseprozent	$c_{M\%} = \frac{m}{m_{Gem}} \cdot 100$	$c_{M\%}$ Konzentration des Stoffes in M% m Masse des Stoffes in g m_{Gem} Masse des Stoffgemisches in g
Volumenprozent	$c_{Vol\%} = \frac{V}{V_{Gem}} \cdot 100$	$c_{Vol\%}$ Konzentration des Stoffes in Vol% V Volumen des Stoffes in ml V_{Gem} Volumen des Stoffgemisches in ml
Molprozent	$c_{Mol\%} = \frac{n}{n_{Gem}} \cdot 100$	$c_{Mol\%}$ Konzentration des Stoffes in Mol% n Stoffmenge in mol n_{Gem} Stoffmenge des Gemisches in mol
Molarität (Stoffmengenkonzentration)	$c_m = \frac{n}{V}$	c_m Konzentration des Stoffes in Molarität n Stoffmenge des gelösten Stoffes in mol V Volumen der Lösung in l
Normalität (Äquivalentmengenkonzentration)	$c_n = \frac{n\bar{x}}{V}$ $c_n = \frac{z \cdot n}{V}$	c_n Konzentration des Stoffes in Normalität $n\bar{x}$ Äquivalentmenge des gelösten Stoffes in mol n Stoffmenge des gelösten Stoffes in mol z wirksame Wertigkeit des gelösten Stoffes V Volumen der Lösung in l

① Wieviel molar ist eine Natriumhydroxidlösung, die in 300 ml Lösung 9 g Natriumhydroxid enthält?

② Wieviel molar ist eine 30M%ige Salzsäure ($\varrho = 1{,}15\ g \cdot ml^{-1}$)?

Die Konzentration eines Stoffes im Stoffgemisch wird vor allem im täglichen Umgang mit Lösungen und auch mit Gemischen aus festen Stoffen in Masseprozent $c_{M\%}$ oder in Volumenprozent $c_{Vol\%}$ angegeben. In der Chemie sind die Molaritäten und Normalitäten von Vorteil. Für Berechnungen zu chemischen Gleichgewichten in Lösungen und in heterogenen Systemen mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes wird für die Konzentration eines Stoffes meist die Molarität verwendet. Die Gleichgewichtskonstante hat dann das Symbol K_c.
Bei der Berechnung von chemischen Gleichgewichten zwischen gasförmigen Stoffen werden die **Partialdrücke** p_i der reagierenden Stoffe im Gasgemisch eingesetzt. Die Partialdrücke lassen sich aus den Molaritäten über die Zustandsgleichung des idealen Gases berechnen:

$$p_i = c_m \cdot R_o \cdot T$$

Die Gleichgewichtskonstante wird dann mit K_p bezeichnet.
Unter dem Partialdruck eines Gases im Gasgemisch ist der Teildruck zu verstehen, den dieses Gas auf die Gefäßwände ausüben würde, wenn es allein vorhanden wäre. Der Gesamtdruck p des Gasgemisches ist gleich der Summe aus den Partialdrücken p_1, p_2, ... p_i der Bestandteile, ideale Eigenschaften des Gasgemisches vorausgesetzt:

$$p = p_1 + p_2 + \cdots + p_i$$

In gleicher Weise ergibt sich das Gesamtvolumen V eines Gasgemisches aus der Summe der Partialvolumen und die Gesamtstoffmenge n aus der Summe der Stoffmengen der Einzelbestandteile:

$$V = V_1 + V_2 + \cdots + V_i$$

$$n = n_1 + n_2 + \cdots + n_i$$

Für den Zusammenhang zwischen partiellen Größen (p_i, V_i, n_i) und der Gesamtgröße (p, V, n) gilt für das ideale Gas:

$$\frac{p_i}{p} = \frac{V_i}{V} \qquad \frac{V_i}{V} = \frac{n_i}{n}$$

Für die allgemeine chemische Reaktion

$\alpha\ A + \beta\ B \rightleftarrows \gamma\ C + \delta\ D$ mit einer Änderung der Stöchiometriefaktoren

$$\Delta\nu = \gamma + \delta - (\alpha + \beta)$$

hat die Gleichgewichtskonstante K_c die Einheit $(mol \cdot l^{-1})^{\Delta\nu}$
und die Gleichgewichtskonstante K_p die Einheit $atm^{\Delta\nu}$.
Ist bei einer Gasreaktion die Änderung der Stöchiometriefaktoren $\Delta\nu = 0$, dann sind die Gleichgewichtskonstanten K_c und K_p einander gleich:

$$K_c = K_p.$$

Anwendungen des Massenwirkungsgesetzes auf homogene gasförmige Systeme

11

Konvertierung von Synthesegas

Für die Ammoniaksynthese wird ein Gasgemisch aus Stickstoff und Wasserstoff benötigt, in dem die beiden Gase im Volumenverhältnis 1 : 3 vorliegen. Ausgangsstoff für die Ammoniaksynthese ist ein Synthesegas, das im allgemeinen neben Stickstoff viel Kohlenmonoxid und wenig Wasserstoff enthält. Das Synthesegas muß deshalb konvertiert werden: ① ②

$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2 \; ; \qquad \Delta H^R = -9{,}8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Bei dieser Gasreaktion ist die Änderung der Stöchiometriefaktoren $\Delta\nu = 0$. In die Gleichung des Massenwirkungsgesetzes können unter dieser Voraussetzung alle Größen, wie Partialdrücke, Partialvolumen, Stoffmengen, eingesetzt werden, die der Konzentration proportional sind.

■ Wirken 40 l Kohlenmonoxid und 60 l Wasserdampf bei einer Temperatur von $T = 900\,°K$ und einem Druck von $p = 1$ atm aufeinander ein, so befinden sich im Gasgemisch nach Erreichen des chemischen Gleichgewichts 30 l Kohlendioxid und 30 l Wasserstoff. Wie groß ist die Gleichgewichtskonstante K_p?

Reaktionsgleichung:	CO	+	H_2O	$\rightleftarrows$	CO_2	+	H_2
Ausgangsvolumen:	40 l		60 l				
Volumen im Gleichgewicht:	40 l — 30 l		60 l — 30 l		30 l		30 l
	10 l		30 l		30 l		30 l

Da die Änderung der Stöchiometriefaktoren $\Delta\nu = 0$ ist, ergibt sich für die Gleichgewichtskonstante K_p:

$$K_p = \frac{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}}{p_{CO} \cdot p_{H_2O}}$$

$$K_p = \frac{V_{CO_2} \cdot V_{H_2}}{V_{CO} \cdot V_{H_2O}}$$

$$K_p = \frac{30\text{ l} \cdot 30\text{ l}}{10\text{ l} \cdot 30\text{ l}}$$

$$K_p = 3$$

Die Gleichgewichtskonstante beträgt bei einer Temperatur von $T = 900\,°K$ und einem Druck von $p = 1$ atm $K_p = 3$.

■ Aus einem Gasgemisch, bestehend aus 50 l Kohlenmonoxid und 50 l Wasserstoff soll das Kohlenmonoxid bei einer Temperatur von $T = 900\,°K$ und einem Druck von $p = 1$ atm zu 90% entfernt werden. Wieviel Liter Wasserdampf sind dem Gasgemisch zuzusetzen?
Die Gleichgewichtskonstante beträgt $K_p = 3$.

① Aus welchen Rohstoffen wird in der chemischen Industrie Synthesegas hergestellt? Formulieren Sie die entsprechenden Reaktionsgleichungen für die Herstellung von Synthesegas aus verschiedenen Rohstoffen!

② Wie ändert sich bei der Reaktion zur Konvertierung von Synthesegas die Gleichgewichtskonstante K_p mit steigender Temperatur?

③ Informieren Sie sich über die technische Durchführung der Ammoniaksynthese in der Deutschen Demokratischen Republik!

④ Worin besteht die volkswirtschaftliche Bedeutung der Ammoniaksynthese für die Deutsche Demokratische Republik?

⑤ Wo wird in der Deutschen Demokratischen Republik Ammoniak hergestellt?

⑥ Begründen Sie, warum die Ammoniaksynthese bei hohen Drücken durchgeführt wird!

Reaktionsgleichung:	CO	+	H_2O	$\rightleftarrows$	CO_2	+	H_2
Ausgangsvolumen:	50 l						50 l
Volumen im Gleichgewicht:	50 l — 45 l		V — 45 l		45 l		50 l + 45 l
	5 l		V — 45 l		45 l		95 l

Da die Änderung der Stöchiometriefaktoren $\Delta\nu = 0$ ist, gelten folgende Zusammenhänge:

$$K_p = \frac{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}}{p_{CO} \cdot p_{H_2O}}$$

$$K_p = \frac{V_{CO_2} \cdot V_{H_2}}{V_{CO} \cdot V_{H_2O}}$$

$$3 = \frac{45\,l \cdot 95\,l}{5\,l \cdot (V - 45\,l)}$$

$$V = 330\,l$$

Zur 90%igen Entfernung des Kohlenmonoxids ist dem Gasgemisch ein Volumen von $V = 330$ l Wasserdampf zuzusetzen.

Ammoniaksynthese

Ammoniak ist eines der wichtigsten Zwischenprodukte in der chemischen Industrie. Zur Herstellung von Ammoniak werden stöchiometrische Mengen von Stickstoff und Wasserstoff unter hohem Druck umgesetzt. ③ ④ ⑤ ⑥

$$N_2 + 3\,H_2 \rightleftarrows 2\,NH_3 \;;\quad \Delta H^R = -22\ \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Bei der Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die Ammoniaksynthese ist zu beachten, daß die Änderung der Stöchiometriefaktoren $\Delta\nu + 0$ ist.

■ Ein Gemisch aus 1 mol Stickstoff und 3 mol Wasserstoff wird auf eine Temperatur von 400 °C erhitzt. Nach Erreichen des chemischen Gleichgewichts haben sich 15,2 Vol% Ammoniak gebildet. Der Druck wird während der Reaktion auf $p = 50$ atm konstant gehalten. Wie groß ist die Gleichgewichtskonstante K_p?

Reaktionsgleichung:	N_2	+	$3\,H_2$	$\rightleftharpoons$	$2\,NH_3$	
Ausgangsstoffmengen:	1 mol		3 mol			
Stoffmengen der reagierenden Stoffe im Gleichgewicht:	1 mol $- n$		3 mol $- 3n$		$2n$	
Summe der Stoffmengen im Gleichgewicht:	1 mol $- n$	+	3 mol $- 3n$	+	$2n$	$= 4$ mol $- 2n$

Im chemischen Gleichgewicht haben sich 15,2 Vol% Ammoniak gebildet, das entspricht folgender Stoffmenge:

$$\frac{2n}{4\text{ mol} - 2n} = 0{,}152$$

$$n = 0{,}264\text{ mol}$$

Für die Partialdrücke p_i der reagierenden Stoffe im Gleichgewicht ergeben sich bei einem Druck von $p = 50$ atm folgende Größen:

$$p_{N_2} = \frac{1\text{ mol} - n}{4\text{ mol} - 2n} \cdot p \qquad p_{H_2} = \frac{3\text{ mol} - 3n}{4\text{ mol} - 2n} \cdot p$$

$$p_{N_2} = \frac{1\text{ mol} - 0{,}264\text{ mol}}{4\text{ mol} - 0{,}528\text{ mol}}\,50\text{ atm} \qquad p_{H_2} = \frac{3\text{ mol} - 0{,}792\text{ mol}}{4\text{ mol} - 0{,}528\text{ mol}}\,50\text{ atm}$$

$$p_{N_2} = 10{,}6\text{ atm} \qquad p_{H_2} = 31{,}8\text{ atm}$$

$$p_{NH_3} = \frac{2n}{4\text{ mol} - 2n} \cdot p$$

$$p_{NH_3} = \frac{0{,}528\text{ mol}}{4\text{ mol} - 0{,}528\text{ mol}}\,50\text{ atm}$$

$$p_{NH_3} = 7{,}6\text{ atm}\ \textcircled{1}$$

Die Gleichung des Massenwirkungsgesetzes lautet für die Ammoniaksynthese:

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

$$K_p = \frac{7{,}6^2\text{ atm}^2}{10{,}6\text{ atm} \cdot 31{,}8^3\text{ atm}^3}$$

$$K_p = 1{,}69 \cdot 10^{-4}\text{ atm}^{-2}$$

Die Gleichgewichtskonstante K_p beträgt bei einer Temperatur von $\vartheta = 400$ °C und einem Druck von $p = 50$ atm $K_p = 1{,}69 \cdot 10^{-4}$ atm^{-2}. ② ③

Wieviel Volumenprozent Ammoniak liegen im Gasgemisch im Gleichgewicht vor, wenn Stickstoff und Wasserstoff im Volumenverhältnis 1 : 3 bei einer Temperatur von $\vartheta = 500$ °C zur Reaktion gebracht werden? Die Gleichgewichtskonstante beträgt $K_p = 1{,}48 \cdot 10^{-5}$ atm^{-2}. Das Gasgemisch steht im Gleichgewicht unter einem Gesamtdruck von $p = 300$ atm. Das Gesamtvolumen der Ausgangsstoffe beträgt $V = 100$ l.

① Überprüfen Sie am gegebenen Beispiel, inwiefern der Gesamtdruck p des Gasgemisches der Summe aus den Partialdrücken p_{N_2}, p_{H_2} und p_{NH_3} gleich ist!

② Erläutern Sie die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K_p von der Temperatur!

③ Begründen Sie, welche Reaktionsbedingungen (Temperatur, Druck) bei der Ammoniaksynthese einzuhalten sind, damit möglichst große Ausbeuten erzielt werden können!

Reaktionsgleichung:	N_2	+	$3\,H_2$	$\rightleftarrows$	$2\,NH_3$	
Ausgangsvolumen:	25 l		75 l			
Volumen der reagierenden Stoffe im Gleichgewicht:	$25\,l - V$		$75\,l - 3\,V$		$2\,V$	
Gesamtvolumen im Gleichgewicht:	$25\,l - V$	+	$75\,l - 3\,V$	+	$2\,V$	$= 100\,l - 2\,V$

Für die Partialdrücke p_i der reagierenden Stoffe im chemischen Gleichgewicht gelten folgende Zusammenhänge:

$$p_{N_2} = \frac{25\,l - V}{100\,l - 2\,V} \cdot p \qquad p_{H_2} = \frac{75\,l - 3\,V}{100\,l - 2\,V} \cdot p \qquad p_{NH_3} = \frac{2\,V}{100\,l - 2\,V} \cdot p$$

Diese Größen können in die Gleichung des Massenwirkungsgesetzes eingesetzt werden:

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

$$K_p = \frac{4\,V^2 \cdot (100\,l - 2\,V) \cdot (100\,l - 2\,V)^2}{(100\,l - 2\,V)^2 \cdot (25\,l - V) \cdot p \cdot (75\,l - 3\,V)^3 \cdot p^3}$$

$$K_p = \frac{4\,V^2\,(100\,l - 2\,V)^2}{27\,p^2\,(25\,l - V)^4}$$

Durch Umformen ergibt sich

$$\frac{2\,V \cdot (100\,l - 2\,V)}{(25\,l - V)^2} = p\sqrt{27\,K_p}$$

und daraus für das Volumen

$$V = 9{,}2\,l.$$

Im chemischen Gleichgewicht liegt also ein Volumen von $2\,V = 18{,}4\,l$ Ammoniak vor. Bei einem Gesamtvolumen von $100\,l - 2\,V = 81{,}6\,l$ beträgt die Konzentration des Ammoniaks 22,6 Vol%.
Beim Vergleich der berechneten Größen mit den praktisch gemessenen Größen sind mehr oder weniger große Unterschiede zu erwarten. Diese Differenzen ergeben sich aus den Abweichungen des Gasgemisches vom idealen Zustand, die in diesen Berechnungen nicht berücksichtigt wurden.

Dissoziation des Wassers

Das Massenwirkungsgesetz kann auch auf homogene flüssige Systeme, also auch auf wäßrige Systeme, angewendet werden. Dabei ist zu berücksichtigen, daß ein geringer Anteil des Wassers selbst elektrolytisch dissoziiert, das heißt in frei bewegliche Ionen zerfällt.

Die elektrolytische Dissoziation des Wassers wird durch die Polarität der Atombindungen im Wassermolekül hervorgerufen. Die einzelnen Moleküle eines gasförmigen oder flüssigen Stoffes haben eine unterschiedliche Energie. In energiereichen Wassermolekülen kann es daher zur Spaltung einer Atombindung kommen, so daß Ionen entstehen. Diese Dissoziation wird durch benachbarte Wassermoleküle unterstützt, die die gebildeten Ionen sofort umlagern. Mit steigender Temperatur nimmt die Anzahl der energiereichen Moleküle zu, die Dissoziation des Wassers steigt deshalb bei Temperaturerhöhung. ①

Die Dissoziation des Wassers kann durch die folgende Reaktionsgleichung beschrieben werden:

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

Die Konzentrationen der Wasserstoff-Ionen und der Hydroxid-Ionen sind in reinem Wasser demnach gleich.

Bei der Dissoziation des Wassers ist zu beachten, daß freie Wasserstoff-Ionen in der Lösung nicht existieren können. Wegen des geringen Radius des Wasserstoff-Ions besteht an dessen Oberfläche eine große elektrische Felddichte. Das Wasserstoff-Ion ist daher in der Lösung stets von Wassermolekülen umlagert. Die vereinfachte Schreibweise H^+ für Wasserstoff-Ionen ist deshalb nur als Modell zu verstehen.

Die formale Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf das Dissoziationsgleichgewicht des Wassers ergibt:

$$\frac{c_{H^+} \cdot c_{OH^-}}{c_{H_2O}} = K_c$$

Im chemischen Gleichgewicht ist die Konzentration der Wasserstoff-Ionen und der Hydroxid-Ionen sehr gering. Für diese Ionen können daher ideale Eigenschaften angenommen werden. Diese Voraussetzung trifft nicht für das undissoziierte Wasser zu. Da sich die Konzentration des undissoziierten Wassers bei der Dissoziation des Wassers und bei chemischen Reaktionen in wäßrigen Lösungen gegenüber der Konzentration der Wasserstoff-Ionen und der Hydroxid-Ionen kaum ändert, kann die Konzentration des undissoziierten Wassers als konstant betrachtet und in die Gleichgewichtskonstante K_c einbezogen werden:

$$c_{H^+} \cdot c_{OH^-} = K_c \cdot c_{H_2O}$$

$$c_{H^+} \cdot c_{OH^-} = K_w$$

Die Konzentrationen der Wasserstoff-Ionen und der Hydroxid-Ionen werden jeweils in $mol \cdot l^{-1}$ angegeben. Die Konstante K_w hat demnach die Einheit $mol^2 \cdot l^{-2}$.

▶ **Das Produkt aus den Konzentrationen der Wasserstoff-Ionen und der Hydroxid-Ionen ist das Ionenprodukt des Wassers.**

$$c_{H^+} \cdot c_{OH^-} = K_w$$

① Weshalb sind die Wasserstoff-Sauerstoff-Bindungen im Wassermolekül polare Atombindungen?

② Berechnen Sie die Anzahl der Wasserstoff-Ionen und Hydroxid-Ionen in 1 l Wasser bei 22 °C!

③ Berechnen Sie die Konzentration der Wasserstoff-Ionen in 2 n und $2 \cdot 10^{-2}$ n Salzsäure! Chlorwasserstoff ist in Wasser praktisch vollständig dissoziiert.

Die Konstante K_w ist wie Gleichgewichtskonstanten von der Temperatur abhängig (Tab. 4).

Tabelle 4 Temperaturabhängigkeit der Konstanten K_w

Temperatur ϑ in °C	Konstante K_w in $mol^2 \cdot l^{-2}$
0	$0{,}13 \cdot 10^{-14}$
10	$0{,}36 \cdot 10^{-14}$
18	$0{,}74 \cdot 10^{-14}$
22	$1{,}00 \cdot 10^{-14}$
25	$1{,}27 \cdot 10^{-14}$
30	$5{,}60 \cdot 10^{-14}$
100	$74 \cdot 10^{-14}$

Da die Konzentration der Wasserstoff-Ionen und der Hydroxid-Ionen gleich ist, ergibt sich für die Dissoziation des Wassers bei einer Temperatur von $\vartheta = 22$ °C:

$$c_{H^+} \cdot c_{OH^-} = K_w$$

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

$$c_{H^+}^2 = K_w$$

$$c_{H^+} = \sqrt{K_w}$$

$$K_w = 10^{-14}\ mol^2 \cdot l^{-2}$$

$$\sqrt{K_w} = 10^{-7}\ mol \cdot l^{-1}$$

$$c_{H^+} = 10^{-7}\ mol \cdot l^{-1}$$

Aus der Bedingung K_w = konst. geht hervor, daß eine Vergrößerung der Konzentration der Wasserstoff-Ionen c_{H^+} in wäßrigen Lösungen (gleichionige Zusätze) zu einer Verkleinerung der Konzentration der Hydroxid-Ionen c_{OH^-} führt. Dabei wird undissoziiertes Wasser gebildet. ②

▶ **Zusätze von Wasserstoff-Ionen beziehungsweise Hydroxid-Ionen (gleichionige Zusätze) zu Wasser oder zu wäßrigen Lösungen haben zwangsläufig eine Erniedrigung der Konzentration von Hydroxid-Ionen beziehungsweise von Wasserstoff-Ionen zur Folge.**

■ Die Konzentration der Wasserstoff-Ionen beträgt bei einer Temperatur von $\vartheta = 22$ °C in einer schwach sauren Lösung $c_{H^+} = 10^{-2}\ mol \cdot l^{-1}$.
Wie groß ist die Konzentration der Hydroxid-Ionen c_{OH^-}? ③

$$c_{H^+} \cdot c_{OH^-} = K_w$$

$$c_{OH^-} = \frac{K_w}{c_{H^+}}$$

$$c_{OH^-} = \frac{10^{-14}\ \text{mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}}{10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}}$$

$$c_{OH^-} = 10^{-12}\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

Die Konzentration der Hydroxid-Ionen beträgt $c_{OH^-} = 10^{-12}\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$. ①

Selbst bei sehr hohen Konzentrationen der Wasserstoff-Ionen ist in wäßrigen Lösungen die Konzentration der Hydroxid-Ionen stets größer als 0 ($c_{OH^-} > 0$). Entsprechendes gilt umgekehrt auch für hohe Konzentrationen der Hydroxid-Ionen.

Der *p*H-Wert 13

Im Wasser und in wäßrigen Lösungen liegen stets Wasserstoff- und Hydroxid-Ionen gleichzeitig vor. Die Konzentrationen der Wasserstoff-Ionen und der Hydroxid-Ionen sind aber nur in reinem Wasser gleich. In wäßrigen Lösungen von Säuren oder Basen unterscheiden sich die Konzentrationen der Wasserstoff-Ionen und der Hydroxid-Ionen voneinander:

$c_{H^+} = c_{OH^-}$	Lösung reagiert neutral
$c_{H^+} > c_{OH^-}$	Lösung reagiert sauer
$c_{H^+} < c_{OH^-}$	Lösung reagiert basisch

Mit Hilfe der Konstanten K_w läßt sich die neutrale, saure beziehungsweise basische Reaktion einer Lösung quantitativ ausdrücken. Bei einer Temperatur von $\vartheta = 22\ °C$ gilt:

$$K_w = c_{H^+} \cdot c_{OH^-}$$

$$K_w = 10^{-14}\ \text{mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$$

$c_{H^+} = c_{OH^-}$	$c_{H^+} = 10^{-7}\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	Lösung reagiert neutral
$c_{H^+} > 10^{-7}\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	$c_{OH^-} < 10^{-7}\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	Lösung reagiert sauer
$c_{H^+} < 10^{-7}\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	$c_{OH^-} > 10^{-7}\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	Lösung reagiert basisch

Da die Konzentrationen der Wasserstoff- und Hydroxid-Ionen in wäßrigen Lösungen voneinander abhängen, genügt die Angabe der Konzentration einer der beiden Ionenarten, um die neutrale beziehungsweise saure oder basische Reaktion einer Lösung auszudrücken. Es ist allgemein üblich, dafür die Konzentration der Wasserstoff-Ionen in $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ anzugeben.

Nach einem Vorschlag von *Paul Lauritz Sörensen* wird seit 1909 an Stelle der Konzentration der Wasserstoff-Ionen der negative dekadische Logarithmus des Zahlenwerts für die Konzentration der Wasserstoff-Ionen angewandt. Dieser Zahlenwert ist der **pH-Wert**:

$$pH = -\lg \frac{c_{H^+}}{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}} \qquad \frac{c_{H^+}}{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}} = 10^{-pH}$$

① Berechnen Sie die Konzentration der Wasserstoff-Ionen in 2 n und $2 \cdot 10^{-2}$ n Natriumhydroxidlösung! Natriumhydroxid ist in Wasser vollständig dissoziiert.

② Berechnen Sie die pH-Werte von 3 n, 1 n, $2 \cdot 10^{-2}$ n, $4{,}75 \cdot 10^{-5}$ n Salzsäure und Natriumhydroxidlösung! Chlorwasserstoff und Natriumhydroxid sind in Wasser vollständig dissoziiert.

$pH = 7$ Lösung reagiert neutral

$pH < 7$ Lösung reagiert sauer

$pH > 7$ Lösung reagiert basisch

▶ **Der pH-Wert ist der negative dekadische Logarithmus des Zahlenwerts für die Konzentration der Wasserstoff-Ionen in mol · l^{-1}.**

$$pH = -\lg \frac{c_{H^+}}{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}}$$

■ Die Konzentration der Wasserstoff-Ionen in einer wäßrigen Lösung beträgt $c_{H^+} = 2 \cdot 10^{-1}$ mol · l^{-1}. Wie groß ist der pH-Wert?

$pH = -\lg (2 \cdot 10^{-1})$

$pH = -\lg 2 - \lg 10^{-1}$

$pH = -0{,}3010 + 1$

$pH = 0{,}6990$

Der pH-Wert ist gerundet $pH = 0{,}7$; die Lösung reagiert sauer. ②

■ Die Konzentration der Wasserstoff-Ionen in einer wäßrigen Lösung sei $c_{H^+} = 10^{-13}$ mol · l^{-1}. Wie groß ist der pH-Wert?

$pH = -\lg 10^{-13}$

$pH = 13$

Der pH-Wert der Lösung ist $pH = 13$; die Lösung reagiert basisch.

■ Der pH-Wert einer wäßrigen Lösung beträgt $pH = 3{,}5$. Gesucht ist die Konzentration der Wasserstoff-Ionen.

$$-\lg \frac{c_{H^+}}{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}} = 3{,}5$$

$$\lg \frac{c_{H^+}}{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}} = -3{,}5$$

$$\lg \frac{c_{H^+}}{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}} = 0{,}5 - 4$$

$$\frac{c_{H^+}}{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}} = 3{,}16 \cdot 10^{-4}$$

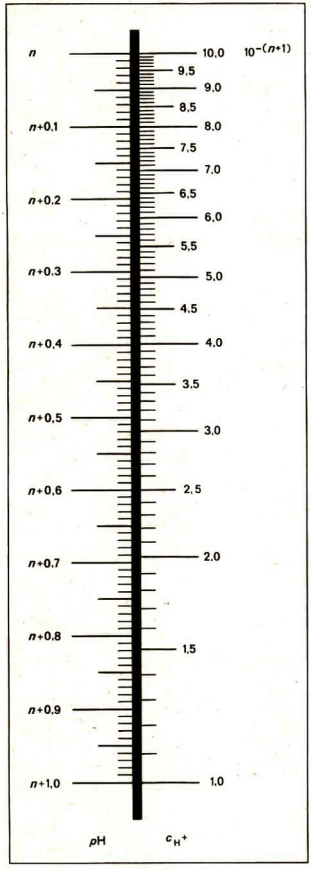


Abb. 13 Der pH-Wert einer Lösung liegt bei $pH = 4{,}6$. Auf der linken Skale wird der Wert $n + 0{,}6$ aufgesucht, wobei $n = 4$ ist. Die Konzentration der Wasserstoffionen c_{H^+} ergibt sich auf der rechten Skale zu

$c_{H^+} = 2{,}5 \cdot 10^{-(n+1)}$ mol · l^{-1}

$c_{H^+} = 2{,}5 \cdot 10^{-5}$ mol · l^{-1}.

Die Konzentration der Wasserstoff-Ionen c_{H^+} einer Lösung beträgt

$c_{H^+} = 2{,}3 \cdot 10^{-4}$ mol · l^{-1}. Dann ist

$c_{H^+} = 2{,}3 \cdot 10^{-(1+3)}$ mol · l^{-1},

also $n = 3$. Der entsprechende pH-Wert auf der linken Skale heißt $pH = n + 0{,}64$. Der pH-Wert der Lösung liegt bei $pH = 3{,}64$.

Welche Konzentration muß die wäßrige Lösung einer Säure haben, wenn der *p*H-Wert der Lösung kleiner als 0 ist?

Welche Konzentration muß die wäßrige Lösung einer Base haben, wenn der *p*H-Wert der Lösung größer als 14 ist?

$c_{H^+} = 3{,}16 \cdot 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$

Die Konzentration der Wasserstoff-Ionen in der Lösung beträgt
$c_{H^+} = 3{,}16 \cdot 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

■ Eine wäßrige Lösung enthält eine Konzentration von Hydroxid-Ionen
$c_{OH^-} = 10^{-5}\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

Wie groß ist der *p*H-Wert?

$$c_{H^+} = \frac{K_w}{c_{OH^-}}$$

$$pH = -\lg \frac{K_w}{\text{mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}} + \lg \frac{c_{OH^-}}{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}}$$

$$pH = 14 - 5$$

$$pH = 9$$

Der *p*H-Wert beträgt $pH = 9$.

Zur Umrechnung von Konzentrationen der Wasserstoff-Ionen in *p*H-Werte und umgekehrt kann auch das nebenstehende Nomogramm benutzt werden (Abb. 13). Entsprechend der Definition des *p*H-Wertes ergibt sich somit die folgende *p*H-Skale (Übersicht 6). ① ②

Übersicht 6 *p*H-Skale

Konzentration der Wasserstoff-Ionen c_{H^+} in $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	$> 10^{-7}$	···	10^{-7}	···	$< 10^{-7}$
*p*H-Wert	< 7	···	7	···	> 7
Reaktion	sauer		neutral		basisch

▶ **Je größer die Konzentration der Wasserstoff-Ionen in einer Lösung ist, um so kleiner wird ihr *p*H-Wert, und um so stärker sauer reagiert die Lösung.**

Der *p*H-Wert von Wasser und von wäßrigen Lösungen hängt von der Temperatur ab. Bei Temperaturerhöhung nimmt die Dissoziation des Wassers zu. Damit ergeben sich höhere Konzentrationen der Wasserstoff-Ionen und der Hydroxid-Ionen.

Gleichgewichtskonstanten für die Dissoziation von Säuren und Basen

Säuren sind Verbindungen, die in wäßriger Lösung unter Bildung von Wasserstoffionen H^+ und Anionen X^- dissoziieren; Basen dissoziieren in Kationen B^+ und Hydroxidionen OH^-. Für schwache Säuren der Zusammensetzung HX beziehungsweise schwache Basen der Zusammensetzung BOH läßt sich die Dissoziation durch folgende Gleichungen beschreiben:

Säuren: $HX \rightleftharpoons H^+ + X^-$ Basen: $BOH \rightleftharpoons B^+ + OH^-$

Durch Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf diese Dissoziationsgleichgewichte ergeben sich folgende Gleichungen: ①

$$\frac{c_{H^+} \cdot c_{X^-}}{c_{HX}} = K_S \qquad \frac{c_{B^+} \cdot c_{OH^-}}{c_{BOH}} = K_B$$

Die Gleichgewichtskonstanten K_S und K_B sind die Dissoziationskonstanten für die Dissoziation der betreffenden Säuren beziehungsweise Basen. Sie werden auch als Säure- beziehungsweise Basekonstanten bezeichnet. Die Säurekonstanten K_S und die Basekonstanten K_B sind wie alle Gleichgewichtskonstanten temperaturabhängig.

▶ **Die Säurekonstanten K_S und die Basekonstanten K_B sind die Gleichgewichtskonstanten für die Dissoziation der betreffenden Säuren beziehungsweise Basen.**

Während Salze in wäßriger Lösung praktisch vollständig dissoziiert vorliegen, sind die Säuren und Basen in ihren wäßrigen Lösungen nur zum Teil dissoziiert. Für die Dissoziationsgleichgewichte ergeben sich daher unterschiedliche Säurekonstanten beziehungsweise Basekonstanten. Bei großen Säurekonstanten beziehungsweise Basekonstanten sind die betreffenden Säuren beziehungsweise Basen zu einem großen Teil dissoziiert, die betreffenden Säuren beziehungsweise Basen werden als **starke Säuren** beziehungsweise als **starke Basen** bezeichnet. Bei geringen Beträgen der Säurekonstanten beziehungsweise der Basekonstanten liegt eine geringe Dissoziation der Säuren beziehungsweise Basen vor, die betreffenden Stoffe sind **schwache Säuren** beziehungsweise **schwache Basen.** Starke und schwache Säuren beziehungsweise Basen können noch weiter unterteilt werden (Tab. 5). ②

Tabelle 5 Einteilung von Säuren und Basen nach den Säurekonstanten K_S beziehungsweise Basekonstanten K_B

Säurekonstante K_S beziehungsweise Basekonstante K_B in $(mol \cdot l^{-1})^{\Delta\nu}$	Stärke der Säuren oder Basen
> 1	sehr starke Säuren oder Basen
$1 \cdots 10^{-4,5}$	starke Säuren oder Basen
$10^{-4,5} \cdots 10^{-9}$	mittelstarke Säuren oder Basen
$10^{-9} \cdots 10^{-14}$	schwache Säuren oder Basen
$< 10^{-14}$	sehr schwache Säuren oder Basen

① Stellen Sie die Gleichung des Massenwirkungsgesetzes für die Dissoziation von Methansäure und Äthansäure auf!

② Begründen Sie aus den Bindungsverhältnissen in den betreffenden Molekülen, weshalb einige Säuren in wäßriger Lösung unvollständig dissoziieren!

③ Stellen Sie die Reaktionsgleichungen für die Dissoziationsstufen der Schwefelsäure auf!

④ Weshalb kann ein Wasserstoff-Ion von einem Molekül leichter als von einem Anion abgespalten werden?

Die Stärke einer Säure oder Base wird durch die Säurekonstanten K_S beziehungsweise Basekonstanten K_B angegeben.

Bei Säuren der Zusammensetzung H_2X, die in zwei Stufen dissoziieren, stellen sich zwei chemische Gleichgewichte ein. ③

1. Dissoziationsstufe: $H_2X \rightleftarrows H^+ + HX^-$
2. Dissoziationsstufe: $HX^- \rightleftarrows H^+ + X^{2-}$

Für jedes chemische Gleichgewicht ergeben sich unterschiedliche Säurekonstanten K_S (Tab. 6). Bei Säuren, die in mehreren Stufen dissoziieren, sind die Säurekonstanten aus der 1. Dissoziationsstufe am größten. ④

Säurekonstanten K_S der Phosphorsäure:

1. Dissoziationsstufe: $H_3PO_4 \rightleftarrows H^+ + H_2PO_4^-$; $K_{S_1} = 1{,}1 \cdot 10^{-2}$ mol · l^{-1}
2. Dissoziationsstufe: $H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+ + HPO_4^{2-}$; $K_{S_2} = 1{,}2 \cdot 10^{-7}$ mol · l^{-1}
3. Dissoziationsstufe: $HPO_4^{2-} \rightleftarrows H^+ + PO_4^{3-}$; $K_{S_3} = 1{,}8 \cdot 10^{-12}$ mol · l^{-1}

Tabelle 6 Säurekonstanten beziehungsweise Basekonstanten wichtiger Säuren und Basen

Säure beziehungsweise Base	Formel	Säurekonstante K_S beziehungsweise Basekonstante K_B bei $\vartheta = 25$ °C in mol · l^{-1}
Salzsäure	HCl	10^7
Schwefelsäure	H_2SO_4	10^3 (1. Dissoziationsstufe)
Salpetersäure	HNO_3	$2{,}1 \cdot 10^1$
Schwefelsäure	H_2SO_4	$1{,}2 \cdot 10^{-2}$ (2. Dissoziationsstufe)
Phosphorsäure	H_3PO_4	$1{,}1 \cdot 10^{-2}$ (1. Dissoziationsstufe)
Fluorwasserstoffsäure	HF	$2{,}4 \cdot 10^{-4}$
Äthansäure	CH_3COOH	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$
Kohlensäure	H_2CO_3	$3 \cdot 10^{-7}$ (1. Dissoziationstufe)
Zyanwasserstoffsäure	HCN	$4{,}8 \cdot 10^{-10}$
Phenol	C_6H_5OH	$1{,}2 \cdot 10^{-10}$
Äthanol	C_2H_5OH	10^{-16}
Ammoniakwasser	$NH_3 \cdot H_2O$	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$
Anilin	$C_6H_5NH_2$	$3{,}8 \cdot 10^{-10}$

Die starken Basen Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid wurden in die Tabelle 6 nicht aufgenommen, weil sie in wäßriger Lösung praktisch vollständig dissoziiert vorliegen. ① ②

*p*H-Werte von starken und schwachen Säuren und Basen

Die unterschiedliche Stärke von Säuren und Basen wirkt sich nicht nur in den Säurekonstanten beziehungsweise Basekonstanten aus, sondern bei gleicher Konzentration der wäßrigen Lösungen auch im unterschiedlichen *p*H-Wert.
Bei starken Säuren und Basen kann eine annähernd vollständige Dissoziation angenommen werden. Der *p*H-Wert ergibt sich dann unmittelbar aus der Konzentration der Säure beziehungsweise Base in der wäßrigen Lösung.

■ Der *p*H-Wert von 0,1 n Salzsäure ist zu berechnen.

$c_{H^+} = 10^{-1}\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$

$pH = -\lg 10^{-1}$

$pH = 1$

Der *p*H-Wert von 0,1 n Salzsäure beträgt $pH = 1$.

■ Der *p*H-Wert von 0,01 n Natriumhydroxidlösung ist zu berechnen.

$c_{OH^-} = 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$

Durch Anwendung des Ionenprodukts des Wassers ergibt sich:

$c_{H^+} \cdot c_{OH^-} = K_w$

$$c_{H^+} = \frac{K_w}{c_{OH^-}}$$

$$c_{H^+} = \frac{10^{-14}\ \text{mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}}{10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}}$$

$c_{H^+} = 10^{-12}\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$

$pH = 12$

Der *p*H-Wert von 0,01 n Natriumhydroxidlösung beträgt $pH = 12$.

Bei Berechnung des *p*H-Wertes von schwachen Säuren und Basen ist zu berücksichtigen, daß im Gleichgewicht undissozierte Säure beziehungsweise Base neben den Dissoziationsprodukten vorliegt. Auf die Dissoziationsgleichgewichte

$HX \rightleftarrows H^+ + X^-$ und $BOH \rightleftarrows B^+ + OH^-$

kann das Massenwirkungsgesetz angewendet werden:

$$\frac{c_{H^+} \cdot c_{X^-}}{c_{HX}} = K_S \quad \text{und} \quad \frac{c_{B^+} \cdot c_{OH^-}}{c_{BOH}} = K_B$$

Da in den angegebenen Dissoziationsgleichgewichten die Konzentrationen der Wasserstoff-Ionen und der Anionen beziehungsweise die Konzentrationen der Hydroxid-Ionen und der Kationen einander gleich sind,

$c_{H^+} = c_{X^-}$ $\qquad$ $c_{OH^-} = c_{B^+}$

① Welche der angegebenen Stoffe sind starke beziehungsweise schwache Säuren und Basen?

② Weshalb haben die Lösungen starker und schwacher Säuren bei gleicher Konzentration verschiedene pH-Werte?

③ Bestimmen Sie aus der quadratischen Gleichung die Konzentration der Wasserstoff-Ionen c_{H^+}!

④ Berechnen Sie die pH-Werte von 1 n Lösungen verschiedener Säuren und Basen (↗ Tab. 6, S. 51).

ergeben sich folgende Zusammenhänge:

$$\frac{c^2_{H^+}}{c_{HX}} = K_S \qquad \frac{c^2_{OH^-}}{c_{BOH}} = K_B$$

Die Konzentrationen des undissoziierten Anteils der Säuren beziehungsweise Basen im chemischen Gleichgewicht c_{HX} und c_{BOH} unterscheiden sich von den Ausgangskonzentrationen c°_{HX} und c°_{BOH} vor der Dissoziation.

$$c_{HX} = c^\circ_{HX} - c_{H^+} \qquad c_{BOH} = c^\circ_{BOH} - c_{OH^-}$$

Die Gleichungen des Massenwirkungsgesetzes lauten dann:

$$\frac{c^2_{H^+}}{c^\circ_{HX} - c_{H^+}} = K_S \qquad \frac{c^2_{OH^-}}{c^\circ_{BOH} - c_{OH^-}} = K_B$$

Aus den Gleichgewichtskonstanten und den Ausgangskonzentrationen der Säuren beziehungsweise Basen lassen sich mit Hilfe dieser quadratischen Gleichungen die pH-Werte berechnen. ③

Wenn die Ausgangskonzentrationen der Säure c°_{HX} beziehungsweise der Base c°_{BOH} groß gegenüber der Konzentration der Wasserstoff-Ionen c_{H^+} beziehungsweise Hydroxid-Ionen c_{OH^-} sind, so kann näherungsweise gesetzt werden:

$$c_{HX} \approx c^\circ_{HX} \qquad c^\circ_{HX} \gg c_{H^+}$$

$$c_{BOH} \approx c^\circ_{BOH} \qquad c^\circ_{BOH} \gg c_{OH^-}$$

Dadurch vereinfachen sich die Gleichungen des Massenwirkungsgesetzes.

Es ergibt sich:

$$\frac{c^2_{H^+}}{c^\circ_{HX}} = K_S \qquad \frac{c^2_{OH^-}}{c^\circ_{BOH}} = K_B$$

Die Konzentration der Wasserstoff-Ionen beziehungsweise Hydroxid-Ionen beträgt dann:

$$c_{H^+} = \sqrt{K_S \cdot c^\circ_{HX}} \qquad c_{OH^-} = \sqrt{K_B \cdot c^\circ_{BOH}}$$

Die erhaltenen Größen für die Konzentration der Wasserstoff-Ionen beziehungsweise Hydroxid-Ionen können in die entsprechenden pH-Werte umgerechnet werden. ④

■ Der pH-Wert von 0,1 n Äthansäurelösung ist zu berechnen. Die Säurekonstante für die Äthansäure beträgt

$K_S = 1{,}8 \cdot 10^{-5}\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

$$c_{H^+} = \sqrt{K_S \cdot c^o_{HX}}$$

$$c_{H^+} = \sqrt{1{,}8 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-1}\ \text{mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}}$$

$$c_{H^+} = 1{,}34 \cdot 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$pH = 2{,}87$$

Der pH-Wert von 0,1 n Äthansäurelösung beträgt gerundet $pH = 2{,}9$. ①

■ Der pH-Wert von 0,1 n Ammoniakwasser ist zu berechnen.
Die Basekonstante für Ammoniakwasser beträgt

$K_B = 1{,}8 \cdot 10^{-5}\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

$$c_{OH^-} = \sqrt{K_B \cdot c^o_{BOH}}$$

$$c_{OH^-} = \sqrt{1{,}8 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-1}\ \text{mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}}$$

$$c_{OH^-} = 1{,}34 \cdot 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

Bei Anwendung der Gleichung

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

ergibt sich:

$$c_{H^+} = \frac{10^{-14}\ \text{mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}}{1{,}34 \cdot 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}}$$

$$pH = 11{,}13$$

Der pH-Wert von 0,1 n Ammoniakwasser beträgt gerundet $pH = 11{,}1$. Eine 0,1 n Natriumhydroxidlösung hat dagegen einen pH-Wert von $pH = 13$.

Dissoziationsgrad

Der Quotient aus der Konzentration c des dissoziierten Anteils eines Stoffes in der Lösung und der Ausgangskonzentration c^o vor der Dissoziation dieses Stoffes in der Lösung wird als **Dissoziationsgrad** α bezeichnet:

$$\alpha = \frac{c}{c^o}$$

Bei vollständiger Dissoziation ist die Konzentration c des dissoziierten Anteils gleich der Ausgangskonzentration c^o des Stoffes, der Dissoziationsgrad α beträgt dann $\alpha = 1$. Die Konzentration des dissoziierten Anteils des Stoffes c ist bei Säuren gleich der Konzentration der Wasserstoff-Ionen c_{H^+} und bei Basen gleich der Konzentration der Hydroxid-Ionen c_{OH^-} in den Lösungen.

$c = c_{H^+}$ beziehungsweise $c = c_{OH^-}$

$$\alpha = \frac{c_{H^+}}{c^o_{HX}} \quad \text{beziehungsweise} \quad \alpha = \frac{c_{OH^-}}{c^o_{BOH}}$$

① Vergleichen Sie den pH-Wert von 0,1 n Äthansäurelösung mit dem pH-Wert von 0,1 n Salzsäure!

② Berechnen Sie den Dissoziationsgrad von 1 n, 10^{-2} n, 10^{-3} n Äthansäurelösung! Stellen Sie die Ergebnisse grafisch dar!

③ Begründen Sie, weshalb der Dissoziationsgrad für die Angabe der Stärke einer Säure ungeeignet ist!

▶ **Der Dissoziationsgrad α ist der Quotient aus der Konzentration c des dissoziierten Anteils eines Stoffes und der Ausgangskonzentration c^o:**

$$\alpha = \frac{c}{c^o}$$

■ Der Dissoziationsgrad α von 0,1 n Äthansäurelösung HAz ist zu berechnen. Die Konzentration der Wasserstoff-Ionen beträgt $c_{H^+} \approx 10^{-3}\ mol \cdot l^{-1}$.

$$\alpha = \frac{c_{H^+}}{c^o_{HAz}}$$

$$\alpha = \frac{10^{-3}\ mol \cdot l^{-1}}{10^{-1}\ mol \cdot l^{-1}}$$

$$\alpha = 10^{-2}$$

Der Dissoziationsgrad von 0,1 n Äthansäurelösung beträgt $\alpha = 10^{-2}$; d. h. nur 1% der Äthansäure in der Lösung ist dissoziiert. ②

Durch den Dissoziationsgrad α wird die Stärke der Dissoziation einer Säure oder Base angegeben. Der Dissoziationsgrad α ist aber im Gegensatz zu den Gleichgewichtskonstanten K_S und K_B keine charakteristische Stoffkonstante, da er sich mit der Konzentration der Lösungen ändert. ③

Pufferlösungen 15

3 ▼ Zwei Reagenzgläser sind mit je 3 ml Wasser, zwei weitere mit je 3 ml eines Gemisches aus gleichen Teilen 1 n Äthansäurelösung und 1 n Natriumazetatlösung zu füllen und jeweils mit 1 Tropfen Methylrot zu versetzen.
Zu je einem Reagenzglas mit Wasser und einer Probe der hergestellten Lösungen wird nun 1 Tropfen einer 1 n Natriumhydroxidlösung beziehungsweise 1 n Salzsäure zugegeben. An der Färbung des Indikators sind die Änderungen des pH-Wertes der Lösungen festzustellen.
Anschließend werden die Proben der Lösungen weiter tropfenweise mit 1 n Natriumhydroxidlösung beziehungsweise 1 n Salzsäure versetzt, bis der Indikator deutlich seine Farbe ändert.

Für die Dissoziation von Säuren

$$HX \rightleftarrows H^+ + X^-$$

gilt nach dem Massenwirkungsgesetz

$$\frac{c_{H^+} \cdot c_{X^-}}{c_{HX}} = K_S$$

Die Konzentration der Wasserstoff-Ionen ist dann

$$c_{H^+} = K_S \cdot \frac{c_{HX}}{c_{X^-}}$$

und der *p*H-Wert

$$pH = -\lg \frac{K_S}{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}} - \lg \frac{c_{HX}}{c_{X^-}}$$

Der *p*H-Wert der Säurelösung ist also abhängig von der Säurekonstanten K_S und vom Quotienten aus den Konzentrationen der undissoziierten Säure c_{HX} und der Säurerest-Ionen c_{X^-}. Während die Säurekonstante K_S für eine bestimmte Temperatur konstant ist, kann der Quotient aus den Konzentrationen der undissoziierten Säure und der Säurerest-Ionen durch Zugabe einer starken Säure oder Base verändert werden.
Ist die Säure HX eine schwache Säure, dann entsteht bei Zugabe einer starken Säure entsprechend der Reaktionsgleichung:

$$X^- + H^+ \rightleftarrows HX$$

aus den Säurerest-Ionen und den Wasserstoff-Ionen der zugesetzten Säure undissoziierte Säure HX. Bei Zugabe einer starken Base reagiert undissoziierte Säure HX mit den Hydroxid-Ionen zu undissoziiertem Wasser und Säurerest-Ionen:

$$HX + OH^- \rightleftarrows H_2O + X^-$$

Der *p*H-Wert ändert sich in einem großen Bereich der Konzentration der undissoziierten Säure und der Säurerest-Ionen nur wenig.

■ Wenn der Quotient aus den Konzentrationen der undissoziierten Säure HX und der Säurerest-Ionen X^- den Wert 10 hat

$$\frac{c_{HX}}{c_{X^-}} = 10^1,$$

so ergibt sich für den *p*H-Wert der Lösung

$$pH = -\lg \frac{K_S}{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}} - 1 .$$

Beträgt der Quotient dagegen 10^{-1}

$$\frac{c_{HX}}{c_{X^-}} = 10^{-1},$$

dann ist der *p*H-Wert der Lösung

$$pH = -\lg \frac{K_S}{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}} + 1 .$$

Lösungen, die aus einer schwachen Säure und einem Salz dieser Säure bestehen, werden als Puffergemische oder **Pufferlösungen** bezeichnet. Pufferlösungen können auch eine schwache Base und ein Salz dieser Base enthalten.

Häufig verwendete Pufferlösungen sind: Gemische aus Äthansäure und Natriumazetat, Gemische aus Ammoniak und Ammoniumchlorid. ①

■ Eine Pufferlösung enthält Äthansäure HAz und Natriumazetat NaAz. Die Säurekonstante der Äthansäure beträgt $K_S = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$ mol · l^{-1}.

① Stellen Sie weitere Beispiele für Puffergemische zusammen!

② Berechnen Sie den pH-Wert einer 1 n, 3 n, 10^{-1} n wäßrigen Ammoniaklösung, in der 5 g, 20 g, 35 g Ammoniumchlorid je 150 ml Lösung gelöst sind!

③ Der pH-Wert eines Äthansäure-Azetat-Puffers soll pH = 4 betragen. Äthansäure hat eine Säurekonstante von $K_S = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$ mol · l^{-1}. Wie muß die Pufferlösung zusammengesetzt sein?

Die Konzentration beider Bestandteile in der Lösung beträgt $c = 0{,}1$ mol · l^{-1} (Experiment 3). Wie groß ist der pH-Wert der Pufferlösung? ② ③

$$pH = -\lg \frac{K_S}{\text{mol} \cdot l^{-1}} - \lg \frac{c_{HAz}}{c_{Az^-}}$$

$$pH = -\lg (1{,}8 \cdot 10^{-5}) - \lg \frac{10^{-1}}{10^{-1}}$$

$$pH = 4{,}74$$

Der pH-Wert der Pufferlösung aus 1 n Äthansäurelösung und 1 n Natriumazetatlösung beträgt pH = 4,74.

■ Der Pufferlösung aus 0,1 n Äthansäurelösung und 0,1 n Natriumazetatlösung wird so viel Salzsäure zugesetzt, daß eine 0,01 n Salzsäure in der Lösung vorliegt (Experiment 3). Volumenänderungen sollen nicht berücksichtigt werden. Wie verändert sich der pH-Wert der Pufferlösung?
Die Wasserstoff-Ionen der Salzsäure reagieren mit den Azetat-Ionen zu undissoziierten Äthansäuremolekülen, so daß die Konzentration der undissoziierten Äthansäuremoleküle zunimmt und die Konzentration der Azetat-Ionen abnimmt:

$$pH = -\lg \frac{K_S}{\text{mol} \cdot l^{-1}} - \lg \frac{c_{HAz} + c_{HCl}}{c_{Az^-} - c_{HCl}}$$

$$pH = -\lg (1{,}8 \cdot 10^{-5}) - \lg \frac{10^{-1} + 10^{-2}}{10^{-1} - 10^{-2}}$$

$$pH = 4{,}65$$

Der pH-Wert dieser Pufferlösung ändert sich durch den Zusatz der starken Säure nur von pH = 4,74 auf pH = 4,65.

■ Der Pufferlösung aus 0,1 n Äthansäurelösung und 0,1 n Natriumazetatlösung wird so viel Natriumhydroxidlösung zugesetzt, bis die Konzentration an Natriumhydroxid $c = 0{,}01$ mol · l^{-1} beträgt (Experiment 3). Wie verändert sich der pH-Wert der Pufferlösung?
Die Hydroxid-Ionen einer starken Base reagieren mit den undissoziierten Äthansäuremolekülen der Pufferlösung zu Wassermolekülen und Azetat-Ionen. Die Konzentration der Azetat-Ionen nimmt zu, während die Konzentration an undissoziierten Äthansäuremolekülen entsprechend abnimmt:

$$pH = -\lg \frac{K_S}{\text{mol} \cdot l^{-1}} - \lg \frac{c_{HAz} - c_{NaOH}}{c_{Az^-} + c_{NaOH}}$$

$$pH = -\lg(1{,}8 \cdot 10^{-5}) - \lg\frac{10^{-1} - 10^{-2}}{10^{-1} + 10^{-2}}$$

$$pH = 4{,}83$$

Der pH-Wert dieser Pufferlösung ändert sich durch den Zusatz der starken Base von $pH = 4{,}74$ auf $pH = 4{,}83$.

Der pH-Wert der Pufferlösung hat sich also beim Zusatz von starker Base beziehungsweise Säure nur wenig verändert. Dabei ist zu beachten, daß eine 0,01 n Salzsäure einen pH-Wert von $pH = 2$ und eine 0,01 n Natriumhydroxidlösung einen pH-Wert von $pH = 12$ haben.

▶ **Pufferlösungen bestehen aus einer schwachen Säure beziehungsweise Base und einem Salz dieser Säure beziehungsweise Base. Bei Zugabe geringer Mengen einer starken Säure oder starken Base ändert sich der pH-Wert der Pufferlösung nur wenig.**

Pufferlösungen werden häufig bei Arbeiten im chemischen Laboratorium und in der Technik, aber auch in der Medizin benötigt. Chemische Reaktionen, bei denen Wasserstoff-Ionen oder Hydroxid-Ionen entstehen, können mit Hilfe von Pufferlösungen bei konstantem pH-Wert ablaufen.
Von großer Bedeutung sind Pufferlösungen zur Stabilisierung des pH-Wertes in biologischen Systemen. So ist der pH-Wert des Blutplasmas und der anderen Körperflüssigkeiten des Menschen das Ergebnis umfassender Regulation. Der pH-Wert beträgt im arteriellen Blutplasma

$$pH = 7{,}40 \pm 0{,}03.$$

Von allen Puffersystemen des Blutes ist das System Kohlensäure-Hydrogenkarbonat am wichtigsten:

$$pH = -\lg\frac{K_S}{\text{mol} \cdot l^{-1}} - \lg\frac{c_{H_2CO_3}}{c_{HCO_3^-}}$$

Daneben ist auch die Pufferwirkung der Eiweiße und des Systems Dihydrogenphosphat–Hydrogenphosphat von Bedeutung. Für den menschlichen Organismus ist bereits ein Absinken des pH-Wertes auf $pH = 7$ bei längerer Dauer lebensbedrohlich. Der Körper versucht, solche Schwankungen des pH-Wertes auszugleichen. Hierbei spielt die Niere eine wesentliche Rolle, die in der Lage ist, im Harn Säuren oder Basen auszuscheiden. Daneben kann der Körper aus dem Knochensystem, dem Bindegewebe und aus der intrazellulären Flüssigkeit Kationen und Anionen entwickeln, die zur Regulation des pH-Wertes beitragen.

Neutralisation und Hydrolyse 16

Neutralisation

Die Reaktionen zwischen Säurelösungen und Baselösungen werden **Neutralisationen** genannt, weil bei der Reaktion der Äquivalentmenge starker Säure mit der Äquivalentmenge starker Base Reaktionsprodukte entstehen, die weder sauer noch basisch reagieren.

① Weshalb ist die Reaktion zwischen Ammoniakgas und Chlorwasserstoffgas zu festem Ammoniumchlorid keine Neutralisation?

② Wie können Salze aus Säuren beziehungsweise Basen hergestellt werden?

③ Begründen Sie, weshalb durch Neutralisation von gleichen Volumen 1 n Salzsäure und 1 n Natriumhydroxidlösung eine 0,5 n Natriumchloridlösung entsteht!

④ Nennen Sie Beispiele für Neutralisationen bei chemisch-technischen Verfahren!

⑤ Ein Volumen von 25 ml 0,2 n Salzsäure wird mit einem Volumen von 10 ml 0,2 n Natriumhydroxidlösung vermischt. Wie groß ist der pH-Wert des Stoffgemisches?

So gilt für die Reaktion zwischen Natriumhydroxidlösung und Salzsäure folgende Reaktionsgleichung:

$$Na^+ + OH^- + H^+ + Cl^- \rightleftarrows H_2O + Na^+ + Cl^- \quad ; \quad \Delta H^R = -13{,}6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Die Reaktionsgleichung kann vereinfacht werden:

$$H^+ + OH^- \rightleftarrows H_2O \quad ; \quad \Delta H^R = -13{,}6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Demnach besteht das Wesen der Neutralisation in der Bildung des undissoziierten Wassers. Neutralisationen sind Reaktionen mit Protonenübergang. ① ②

▶ **Das Wesen der Neutralisation ist die Bildung von Wasser aus Wasserstoffionen und Hydroxid-Ionen.**

Die Ursache für das Eintreten einer Neutralisation läßt sich leicht veranschaulichen.
In wäßrigen Lösungen ist das Ionenprodukt des Wassers K_w sehr klein.
So beträgt bei einer Temperatur von $\vartheta = 22\ ^\circ C$ das Ionenprodukt des Wassers
$K_w = 10^{-14}\ \text{mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$.

In einer 1 n Salzsäure ist die Konzentration der Wasserstoff-Ionen $c_{H^+} = 1\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$, eine 1 n Natriumhydroxidlösung hat eine Konzentration der Hydroxid-Ionen von
$c_{OH^-} = 1\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

Würde beim Mischen gleicher Volumen der beiden Flüssigkeiten keine Reaktion eintreten, so müßten die Konzentrationen der Wasserstoff-Ionen und Hydroxid-Ionen jetzt

$c_{H^+} = 0{,}5\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$

$c_{OH^-} = 0{,}5\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$

betragen.
Das Produkt aus der Konzentration der Wasserstoff-Ionen und der Hydroxid-Ionen wäre dann

$$c_{H^+} \cdot c_{OH^-} = 0{,}25\ \text{mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$$

und damit viel zu groß. Deshalb müssen sich so lange Wasserstoff-Ionen und Hydroxid-Ionen zu Wassermolekülen vereinigen, bis das Ionenprodukt des Wassers erreicht ist: ③

$$c_{H^+} \cdot c_{OH^-} = 10^{-14}\ \text{mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}.$$

Die Neutralisation ist daher als Folge der geringen Dissoziation des Wassers zu verstehen. ④ ⑤

Hydrolyse

4 ▼ Gleiche Volumen von 1 n Natriumhydroxidlösung und 1 n Salzsäure werden zusammengegeben. Der *p*H-Wert des Stoffgemisches ist zu bestimmen.

5 ▼ Natriumchlorid, Kaliumchlorid und Natriumsulfat sind in Wasser zu lösen. Der *p*H-Wert der Lösungen ist zu bestimmen.

6 ▼ Gleiche Volumen von 1 n Natriumhydroxidlösung und 1 n Äthansäurelösung werden zusammengegeben. Der *p*H-Wert der Lösung ist zu bestimmen.

7 ▼ Der *p*H-Wert einer Natriumazetatlösung ist zu ermitteln.

8 ▼ Der *p*H-Wert von Seifenlösung und Natriumkarbonatlösung ist zu bestimmen.

Bei der Reaktion der Äquivalentmenge Natriumhydroxid mit der Äquivalentmenge Chlorwasserstoff oder beim Auflösen von Natriumchlorid in Wasser entstehen neutral reagierende Natriumchloridlösungen (Experimente 4 und 5). Wäßrige Lösungen verschiedener anderer Salze reagieren nicht neutral (Experimente 6, 7 und 8).
Wäßrige Lösungen von Natriumazetat reagieren basisch. Beim Auflösen des Natriumazetats in Wasser müssen daher Hydroxid-Ionen gebildet und Wasserstoff-Ionen gebunden werden. Wie andere Salze liegt Natriumazetat in wäßriger Lösung vollständig dissoziiert vor. Bei der Auflösung des Natriumazetats verbindet sich aber ein Teil der Azetat-Ionen Az^- mit den Wasserstoff-Ionen des Wassers zu undissoziierter Äthansäure HAz. Dabei stellt sich ein Gleichgewicht ein. Nach dem Massenwirkungsgesetz gilt:

$$\frac{c_{H^+} \cdot c_{Az^-}}{c_{HAz}} = K_S$$

Die Säurekonstante der Äthansäure beträgt $K_S = 1{,}8 \cdot 10^{-5}\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$.
Durch die Reaktion von Wasserstoff-Ionen mit Azetat-Ionen wird das Dissoziationsgleichgewicht des Wassers vorübergehend gestört. Deshalb tritt eine weitere Dissoziation von Wasser ein. Die Konzentration der Hydroxid-Ionen c_{OH^-} nimmt damit zu. Beim Auflösen von Natriumazetat in Wasser laufen gleichzeitig folgende Vorgänge ab:

Bildung undissoziierter Äthansäure $H^+ + CH_3COO^- \rightleftarrows CH_3COOH$
Dissoziation von Wasser $H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$

Durch Addition beider Reaktionsgleichungen ergibt sich als Gesamtvorgang:

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + OH^-$$

Die Reaktion des Natriumazetats mit Wasser wird als **Hydrolyse** bezeichnet. Wäßrige Natriumazetatlösung reagiert basisch, weil die Äthansäure eine schwache Säure ist. **Hydrolyse mit basischer Reaktion** tritt in den wäßrigen Lösungen aller Salze auf, die sich von einer schwachen Säure und einer starken Base ableiten (Tab. 7).

Tabelle 7 *p*H-Werte einiger 1 m Salzlösungen

Salz	Formel	*p*H-Wert	Salz	Formel	*p*H-Wert
Natriumchlorid	NaCl	7	Natriumsulfid	Na_2S	13,5
Kaliumsulfat	K_2SO_4	7	Ammoniumchlorid	NH_4Cl	4,6
Natriumnitrat	$NaNO_3$	7	Aluminiumchlorid	$AlCl_3$	2,4
Natriumazetat	$NaOOCCH_3$	9,4	Eisen(III)-chlorid	$FeCl_3$	1,1
Natriumkarbonat	Na_2CO_3	12,2			

① Stellen Sie die Reaktionsgleichung für die Hydrolyse einer wäßrigen Lösung von Ammoniumchlorid auf!

② Wie reagieren Lösungen von Kaliumchlorid, Aluminiumsulfat, Kaliumjodid, Natriumbromid, Zinkchlorid, Natriumsulfid, Kaliumchlorat und Kupfernitrat gegenüber Indikatoren?

③ Warum ist Seife für das Waschen von Wolle ungeeignet?

Bei der Hydrolyse von Salzlösungen mit saurer Reaktion verbinden sich die Kationen des Salzes mit den Hydroxid-Ionen des Wassers so lange zu undissoziierter Base, bis sich das Dissoziationsgleichgewicht der Base eingestellt hat. Dadurch wird die Dissoziation des Wassers verstärkt, die Konzentration der Wasserstoff-Ionen steigt. **Hydrolyse mit saurer Reaktion** tritt in den wäßrigen Lösungen solcher Salze auf, die aus einer schwachen Base und einer starken Säure entstanden sind. ①

In den wäßrigen Lösungen derjenigen Salze, die sich von einer schwachen Base und einer schwachen Säure ableiten, reagieren sowohl die Anionen als auch die Kationen des Salzes mit den Ionen des Wassers. Die Reaktion der Salzlösung hängt dann davon ab, welcher der beiden Vorgänge sich stärker auswirkt.

Die Hydrolyse eines Salzes im Wasser ist meist gering. Im allgemeinen hydrolysieren nicht mehr als 1% der gelösten Salzmenge in Wasser. Der Hydrolysegrad, das ist der Quotient aus der Konzentration des hydrolysierten Anteils des Salzes und der Gesamtkonzentration, nimmt mit steigender Verdünnung zu. Für die Reaktion einer Salzlösung mit Wasser ergeben sich verschiedene Möglichkeiten (Übersicht 7). ② ③

▶ **Die Hydrolyse ist eine Reaktion, bei der sich ein Teil der Kationen beziehungsweise der Anionen eines Salzes (oder auch beider Ionenarten) mit Wasser umsetzt. Als Folge der Reaktionen entstehen Lösungen, die im allgemeinen nicht mehr neutral reagieren.**

Übersicht 7 pH-Werte von Salzlösungen

Verhältnis der Säurekonstante K_S zur Basekonstante K_B	Reaktion	pH-Wert	■
$K_S \approx K_B$ K_S und K_B sehr groß	praktisch vollständige Dissoziation ohne Hydrolyse	7	Natriumchlorid
$K_S \ll K_B$	Dissoziation, durch Hydrolyse basische Reaktion	> 7	Natriumazetat
$K_S \gg K_B$	Dissoziation, durch Hydrolyse saure Reaktion	< 7	Ammoniumchlorid
$K_S \approx K_B$ K_S und K_B sehr klein	Dissoziation, durch Hydrolyse etwa neutrale Reaktion	≈ 7	Ammoniumazetat

In einem Erlenmeyerkolben ist etwa 1 ml verdünnte Schwefelsäure mit Wasser zu verdünnen und mit wenigen Tropfen Indikatorlösung zu versetzen. Aus einer Tropfpipette wird dann unter Umschwenken tropfenweise verdünnte Natriumhydroxidlösung bis zum Farbumschlag hinzugegeben.

Neutralisation tritt stets ein, wenn in einer Lösung die Äquivalentmenge einer Säure mit der Äquivalentmenge einer Base reagiert. Dabei entsteht eine Lösung, die neutral oder infolge Hydrolyse schwach sauer oder schwach basisch reagiert. Die Reaktion der Lösung kann mit Hilfe von Farbindikatoren leicht festgestellt werden (Experiment 9). Auf diese Weise läßt sich die unbekannte Stoffmenge einer Säure oder Base in der Lösung bestimmen. Diese Bestimmung ist ein häufig angewandtes Verfahren der **quantitativen Analyse.**

▶ **Durch quantitative Analyse wird die Stoffmenge der einzelnen Bestandteile in einem Stoff oder in einem Stoffgemisch ermittelt.**

Der quantitativen Analyse kommt eine außerordentlich große Bedeutung zur laufenden Überwachung der chemischen Produktion und zur Untersuchung unbekannter Verbindungen zu. Viele Methoden der quantitativen Analyse entstanden aus dringenden Erfordernissen der chemischen Produktion. Infolgedessen entwickelte sich schon verhältnismäßig früh eine Vielfalt von Methoden der quantitativen Analyse. Eine dieser Methoden ist die **Maßanalyse.**
Bei der Maßanalyse oder Titration wird zu einem gemessenen Volumen der Lösung einer unbekannten Stoffmenge des gelösten Stoffes soviel Lösung mit bekannter Konzentration des reagierenden Stoffes zugegeben, wie zur vollständigen Reaktion der betreffenden Stoffe erforderlich ist. Aus den gemessenen Größen kann durch eine stöchiometrische Berechnung die Konzentration der untersuchten Lösung, die ursprünglich gelöste Stoffmenge und die Masse der ursprünglich gelösten Stoffe ermittelt werden.

▶ **Die Maßanalyse dient der Bestimmung der Konzentration von Lösungen oder der Bestimmung der Stoffmenge oder der Masse gelöster Stoffe aus demjenigen Volumen einer Lösung bekannter Konzentration, das zur quantitativen Umsetzung des gelösten Stoffes erforderlich ist.**

Für die Durchführung einer Maßanalyse müssen folgende Voraussetzungen erfüllt sein:
Das chemische Gleichgewicht der Reaktion muß möglichst weit auf der Seite der Reaktionsprodukte liegen.
Die Reaktion muß mit großer Reaktionsgeschwindigkeit verlaufen.
Der Endpunkt oder **Äquivalenzpunkt** der Reaktion muß möglichst leicht zu erkennen sein.
Für maßanalytische Bestimmungen sind besonders Neutralisationsreaktionen geeignet. Der Endpunkt der Neutralisation ist mit Hilfe von Farbindikatoren zu erkennen, die am Äquivalenzpunkt der Reaktion eine deutlich sichtbare Farbänderung der Lösungen hervorrufen.
Zur Durchführung einer Maßanalyse sind verschiedene Geräte und Chemikalien notwendig. Die Lösung eines Stoffes mit genau bekannter Konzentration ist die **Maßlösung.** Sie wird in einem Meßkolben durch Lösen einer abgewogenen Stoffmenge des reagierenden Stoffes in destilliertem Wasser hergestellt. Die berechnete Konzentration

① Welche Äquivalentmenge ist in einem Volumen von 25 ml einer 2 n Kaliumhydroxidlösung enthalten?

② Begründen Sie, warum das Volumen der Lösung einer beliebigen Säure bestimmter Normalität mit gleich großem Volumen beliebiger Basenlösung gleicher Normalität vollständig reagiert!

der Maßlösung ist erreicht, wenn die Lösung des reagierenden Stoffes bis zur Volumenmarke des Meßkolbens mit destilliertem Wasser aufgefüllt wird. Bei der Maßanalyse sind 1 n Maßlösungen und 0,1 n Maßlösungen üblich. Diese Maßlösungen enthalten in einem Volumen von 1 l die Äquivalentmenge von 1 mol beziehungsweise 0,1 mol des reagierenden Stoffes gelöst. ①

Der untersuchte Stoff liegt entweder als fester Stoff oder als gelöster Stoff vor. Er wird in einen Meßkolben übergeführt. Die Lösung des Stoffes ist die **Analysenlösung.** Nach Auffüllen des Meßkolbens bis zur Marke sind mit Hilfe einer Vollpipette einzelne Proben zu entnehmen und in einen Weithalserlenmeyerkolben zu pipettieren. Bei Neutralisationsreaktionen werden zu der Analysenlösung einige Tropfen Indikatorlösung gegeben.

Bei der Durchführung der Maßanalyse muß aus einer Bürette unter ständigem Umschwenken solange die Maßlösung zur Analysenlösung tropfen, bis der Äquivalenzpunkt der Reaktion zu erkennen ist (Abb. 14). Das ausgeflossene Volumen der Maßlösung wird an der Bürette abgelesen. Im allgemeinen wird die Titration dreimal ausgeführt und aus den Meßgrößen der Mittelwert gebildet.

Bei der Maßanalyse reagieren gleiche Äquivalentmengen von Stoffen in der Analysenlösung und in der Maßlösung miteinander. Wird die Äquivalentmenge des Stoffes in der Analysenlösung mit $n_{\frac{1}{X}_1}$, die Äquivalentmenge des Stoffes in der Maßlösung mit $n_{\frac{1}{X}_2}$ bezeichnet, so gilt bei erreichtem Äquivalenzpunkt: ②

$$n_{\frac{1}{X}_1} = n_{\frac{1}{X}_2}$$

Da die Äquivalentmenge $n_{\frac{1}{X}}$ das Produkt aus der Normalität c_n und dem Volumen V ist,

$$n_{\frac{1}{X}} = c_n \cdot V$$

ergibt sich für die Maßanalyse folgende Gleichung:

$$c_{n_1} \cdot V_1 = c_{n_2} \cdot V_2$$

▶ **Das Produkt aus der unbekannten Normalität c_{n_1} der Analysenlösung und dem Volumen V_1 der Analysenlösung ist beim Äquivalenzpunkt der Reaktion dem Produkt aus der Normalität c_{n_2} der Maßlösung und dem Volumen V_2 der Maßlösung gleich.**

$$c_{n_1} \cdot V_1 = c_{n_2} \cdot V_2$$

Mit Hilfe dieser Gleichung lassen sich verschiedene Angaben über die Analysenlösung berechnen. Für die Normalität der Analysenlösung c_{n_1} gilt:

$$c_{n_1} = \frac{c_{n_2} \cdot V_2}{V_1}$$

Bei der Berechnung der Molarität c_{m_1} der Analysenlösung aus der Normalität c_{n_1} ist die wirksame Wertigkeit z_1 des untersuchten Stoffes zu berücksichtigen.

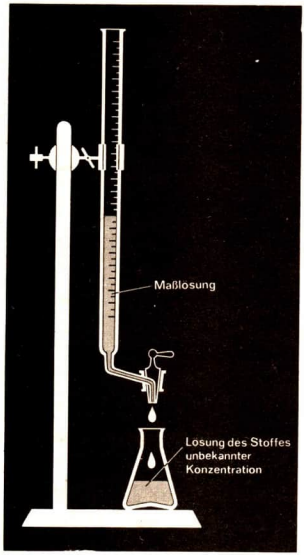


Abb. 14 Bei der Durchführung einer Maßanalyse wird aus der Bürette solange Maßlösung zur Analysenlösung gegeben, bis der Äquivalenzpunkt der chemischen Reaktion erreicht ist.

$$c_{m_1} = \frac{c_{n_1}}{z_1}$$

Die Berechnung der Molarität c_{m_1} ist nach folgender Gleichung möglich:

$$c_{m_1} = \frac{c_{n_2} \cdot V_2}{z_1 \cdot V_1}$$

Für die Äquivalentmenge $n_{\ddot{A}_1}$ des untersuchten Stoffes ergibt sich der Zusammenhang:

$$n_{\ddot{A}_1} = V_2 \cdot c_{n_2}$$

Die Stoffmenge n_1 des untersuchten Stoffes kann nach der folgenden Gleichung berechnet werden:

$$n_1 = \frac{V_2 \cdot c_{n_2}}{z_1}$$

Die Masse des gelösten Stoffes m_1 ergibt sich unter Berücksichtigung des Zusammenhangs zwischen Stoffmenge n_1 und Masse m_1:

$$m_1 = n_1 \cdot M_1$$

① Welche Masse Natriumhydroxid ist in 2 l einer 0,1 n Natriumhydroxidlösung enthalten?

② Welche Masse Schwefelsäure ist in einem Volumen von 5 l einer 0,5 n Schwefelsäure gelöst?

③ Welches Volumen 0,1 n Kaliumhydroxidlösung wird zur Neutralisation von 150 ml einer 0,1 n Phosphorsäure benötigt?

Die Berechnung der Masse m_1 des gelösten Stoffes in der Analysenlösung erfolgt nach der Gleichung:

$$m_1 = \frac{V_2 \cdot c_{n_2} \cdot M_1}{z_1}$$

■ Für drei Proben einer Schwefelsäurelösung von je 25 ml Analysenlösung werden zur Neutralisation 15,29 ml, 15,33 ml und 15,34 ml einer 0,1 n Natriumhydroxidlösung gebraucht. Die Normalität c_{n_1} und die Molarität c_{m_1} der Schwefelsäurelösung sind zu berechnen. ① ②

Aus den gemessenen Volumen ergibt sich ein Mittelwert von

$V_2 = 15{,}32$ ml

$$c_{n_1} = \frac{c_{n_2} \cdot V_2}{V_1}$$

$$c_{n_1} = \frac{15{,}32 \text{ ml}}{25{,}00 \text{ ml}} \cdot 0{,}1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$c_{n_1} = 0{,}0613$ mol · l^{-1}

Da Schwefelsäure die wirksame Wertigkeit $z = 2$ hat, beträgt die Molarität

$$c_{m_1} = \frac{0{,}0613}{2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$c_{m_1} = 0{,}0306$ mol · l^{-1} .

Die Schwefelsäurelösung hat eine Normalität von $c_{n_1} = 6{,}13 \cdot 10^{-2}$ mol · l^{-1} und eine Molarität von $c_{m_1} = 3{,}06 \cdot 10^{-2}$ mol · l^{-1}.

■ Bei einer Maßanalyse ist zur Neutralisation einer Äthansäurelösung ein Volumen von 24,55 ml einer 0,1 n Natriumhydroxidlösung erforderlich. Wie groß ist die Äquivalentmenge $n_{\ddot{A}}$, und die Masse m_1 der gelösten Äthansäure? ③

$$n_{\ddot{A}} = V_2 \cdot c_{n_2} \qquad n_1 = \frac{V_2 \cdot c_{n_2}}{z_1}$$

Die wirksame Wertigkeit der Äthansäure ist $z_1 = 1$, dann gilt

$n_{\ddot{A}} = n_1$

$n_1 = 24{,}55$ ml · 0,1 mol · l^{-1}

$n_1 = 2{,}455 \cdot 10^{-3}$ mol

$$m_1 = \frac{V_2 \cdot c_{n_2} \cdot M_1}{z_1}$$

$$m_1 = 24{,}55\ \text{ml} \cdot 0{,}1\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot 60\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$m_1 = 0{,}147\ \text{g}$$

Die untersuchte Äthansäurelösung enthält

$$n_{\text{Ä}_1} = 2{,}455 \cdot 10^{-3}\ \text{mol}.$$

Die Masse der gelösten Äthansäure beträgt

$$m_1 = 0{,}147\ \text{g}.$$

■ Eine Schwefelsäurelösung unbekannter Konzentration wird in einen 100-ml-Meßkolben übergeführt und mit Wasser bis zur Marke verdünnt. Für drei Proben der Analysenlösung von $V_1 = 20{,}00$ ml sind zur Neutralisation 19,50 ml, 19,52 ml und 19,54 ml 0,1 n Kaliumhydroxidlösung notwendig. Wie groß ist die Masse der Schwefelsäure in der Lösung?

$$\frac{m_1}{5} = \frac{V_2 \cdot c_{n_2} \cdot M_1}{z_1}$$

$$\frac{m_1}{5} = \frac{19{,}52\ \text{ml} \cdot 0{,}1\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot 98\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}{2}$$

$$\frac{m_1}{5} = 0{,}0957\ \text{g}$$

$$m_1 = 0{,}479\ \text{g}$$

Die Masse der Schwefelsäure in der Lösung beträgt $m_1 = 0{,}479$ g.

Neutralisationsanalyse 18

10 ▼ Aus je 3 Tropfen verschiedener Indikatorlösungen und je 5 ml Wasser sind drei verschiedene Gemische herzustellen. Proben dieser Gemische werden mit je 1 Tropfen 0,1 n Natriumhydroxidlösung und weitere Proben mit 1 Tropfen 0,1 n Salzsäure versetzt. ①

11 ▼ In einen Erlenmeyerkolben wird ein Volumen von 100 ml einer 0,1 n Salzsäure oder 0,1 n Schwefelsäurelösung gegeben und die Lösung mit 0,1 n Natriumhydroxidlösung titriert. Nach einer Zugabe von 0 ml, 50 ml, 80 ml, 90 ml, 95 ml, 99 ml, 99,9 ml, 100 ml, 100,1 ml, 101 ml, 105 ml, 110 ml und 130 ml der 0,1 n Natriumhydroxidlösung ist der *p*H-Wert mit Hilfe von *p*H-Papier zu messen. ②

Bei der Durchführung der Maßanalyse werden besonders häufig Neutralisationsreaktionen zur Untersuchung verschiedener Stoffe ausgenutzt. Diese Analysen sind **Neutralisationsanalysen.** Als Maßlösungen mit bekannter Konzentration sind sowohl Lösungen einer Base als auch Lösungen einer Säure geeignet. Für die Bestimmung des Äquivalenzpunktes der Neutralisation werden Lösungen verschiedener Farbindikatoren verwendet. Diese Farbindikatoren sind schwache organische Säuren oder Basen, die dissoziieren können.

① Stellen Sie die entstehenden Färbungen der Lösungen in einer Übersicht zusammen!

② Fertigen Sie eine grafische Darstellung über die Abhängigkeit des pH-Wertes von der zugesetzten Menge der Natriumhydroxidlösung an!

③ Warum muß der Umschlagsbereich eines Indikators mit dem Äquivalenzpunkt einer Neutralisation möglichst zusammenfallen?

④ Weshalb muß die Indikatorlösung bei einer Neutralisatonsanalyse in möglichst geringer Menge zugesetzt werden?

■ Indikatorsäure: $H\,Ind \rightleftarrows H^+ + Ind^-$

Die undissozierten Stoffe unterscheiden sich von den dissoziierten Säuren und Basen durch die Farbe. Die Lage des Dissoziationsgleichgewichts hängt vom pH-Wert der Lösung ab. Bei der Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die Dissoziation der Indikatorsäure ergibt sich:

$$\frac{c_{H^+} \cdot c_{Ind^-}}{c_{H\,Ind}} = K_S$$

K_S ist die Säurekonstante der Indikatorsäure.

▶ **Farbindikatoren für Neutralisationsanalysen sind schwache organische Säuren oder Basen, die bei einem bestimmten pH-Wert ihre Farbe ändern.**

Bei der Zugabe einer Säure oder Base ändert sich infolge eines gleichionigen Zusatzes die Konzentration der Wasserstoff-Ionen in der Lösung, damit aber auch die Lage des Dissoziationsgleichgewichtes für die Indikatorsäure. Die Indikatorlösung hat entweder die Farbe der undissoziierten Indikatorsäure oder die Farbe der Anionen der Indikatorsäure.
Beim Indikator Methylrot ist die undissoziierte Indikatorsäure rot, die Anionen der Indikatorsäure rufen eine gelbe Farbe der Lösung hervor. Sind die Konzentrationen der undissoziierten Indikatorsäure und der Anionen der Indikatorsäure gleich, dann entsteht eine Mischfarbe: Der Indikator schlägt um. Der Umschlagsbereich der Indikatorsäure muß bei der Neutralisationsanalyse mit dem Äquivalenzpunkt der Neutralisation weitgehend übereinstimmen. ③ ④
Für die Konzentration der Wasserstoff-Ionen gilt:

$$\frac{c_{H^+} \cdot c_{Ind^-}}{c_{H\,Ind}} = K_S$$

$$c_{H^+} = K_S \cdot \frac{c_{H\,Ind}}{c_{Ind^-}}$$

Wenn die Konzentrationen der undissoziierten Indikatorsäure und der Anionen der Indikatorsäure gleich sind, dann ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$c_{H\,Ind} = c_{Ind^-}$$

$$c_{H^+} = K_S$$

$$pH = -\lg \frac{K_S}{mol \cdot l^{-1}}$$

Bei jeder Indikatorsäure tritt in Abhängigkeit von der Säurekonstanten K_S bei einem charakteristischen pH-Bereich der Lösung ein Farbumschlag auf (Experiment 10). Mit dem Auge wird im Umschlagsbereich der Indikatorsäure eine Mischfarbe wahrgenommen. Dieser Bereich hat eine Breite von etwa 1,5 bis 2 pH-Stufen (Übersicht 8). ①

Übersicht 8 Wichtige Indikatoren für Neutralisationsanalysen

Indikator	Farbe der undissoziierten Indikatorsäure H Ind	Farbe der Anionen der Indikatorsäure Ind⁻	Umschlagsbereiche in pH-Werten
Methylorange	rot	gelb	3,0 ··· 4,4
Methylrot	rot	gelb	4,4 ··· 6,2
Bromthymolblau	gelb	blau	6,0 ··· 7,6
Phenolphthalein	farblos	rot	8,0 ··· 9,8

Die Umschlagsbereiche der verschiedenen Indikatoren liegen im allgemeinen nicht in der Nähe des Neutralpunktes der pH-Skale. Andererseits stimmt der Äquivalenzpunkt einer Neutralisation nicht mit dem Neutralpunkt überein, da die entstandene Salzlösung in vielen Fällen hydrolysiert. Für jede Neutralisationsanalyse muß daher der geeignete Indikator ausgewählt werden. Diese Zusammenhänge werden durch die Erläuterung von **Neutralisationskurven** verständlich, in denen der pH-Wert als Funktion des zugesetzten Volumens der Maßlösung dargestellt ist. ②

Die Abbildung 15 enthält die Neutralisationskurven für die Neutralisationsanalyse verschiedener Säurelösungen unterschiedlicher Säurestärke und gleicher Konzentration mit der Lösung einer starken Base.

In diesem Diagramm ist der prozentuale Anteil des Volumens Basenlösung an demjenigen Volumen Basenlösung angegeben, das zur vollständigen Neutralisation der Säurelösung notwendig ist. Die Umschlagsbereiche gebräuchlicher Indikatorlösungen sind eingezeichnet.

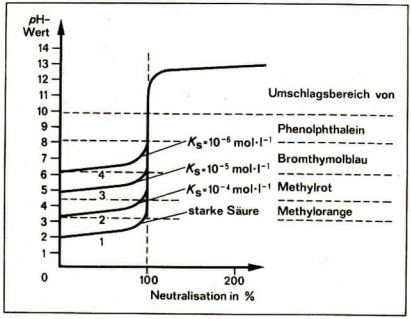


Abb. 15 Die Änderung des pH-Wertes bei der Neutralisation verschieden starker Säuren gleicher Konzentration durch eine starke Base hängt von der Säurekonstanten K_S ab.

① Der Umschlagsbereich eines Indikators liegt bei einem *p*H-Wert von *p*H = 6,1. Berechnen Sie die Säurekonstante K_S der Indikatorsäure!

② Bei welchen Salzen tritt in wäßriger Lösung Hydrolyse ein?

Zur Ermittlung der Neutralisationskurve für die Neutralisation einer starken Säure mit einer starken Base (Abb. 15, Kurve 1) soll ein Volumen von 100 ml einer 0,01 n Salzsäure neutralisiert werden (Experiment 11). Die Konzentration der Wasserstoffionen in dieser Lösung ist

$c_{H^+} = 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$

und der *p*H-Wert

*p*H = 2.

Wird die eintretende Volumenzunahme bei der Neutralisation vernachlässigt, dann ist nach Zugabe von 9 ml einer 0,1 n Natriumhydroxidlösung infolge der Neutralisation die Konzentration der Wasserstoff-Ionen auf den zehnten Teil gesunken:

$c_{H^+} = 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$

*p*H = 3 .

Weitere Angaben für die Ermittlung der Neutralisationskurve sind in Tabelle 8 zusammengestellt.

Tabelle 8 Neutralisationsverlauf bei Neutralisationsanalysen

Volumen 0,1 n Natriumhydroxidlösung in ml	Neutralisation in %		Konzentration der Wasserstoffionen c_{H^+} in mol · l^{-1}	*p*H-Wert
0	0		10^{-2}	2
9	90		10^{-3}	3
9,9	99		10^{-4}	4
10,0	100	Äquivalenzpunkt	10^{-7}	7
10,1	101	Überschuß an Base	10^{-10}	10
11	110		10^{-11}	11
20	200		10^{-12}	12

Aus der Neutralisationskurve geht hervor, daß sich der *p*H-Wert zu Beginn der Neutralisation zunächst wenig ändert, der *p*H-Wert in der Nähe des Äquivalenzpunktes jedoch mit dem Zusatz von Basenlösung sprunghaft ansteigt.
Der Äquivalenzpunkt der Neutralisation einer starken Säure mit einer starken Base stimmt mit dem Neutralpunkt der *p*H-Skale überein:

*p*H = 7.

Für die Ermittlung des Äquivalenzpunktes der Neutralisation einer starken Säure mit einer starken Base ist der Indikator Bromthymolblau mit einem Umschlagsbereich von *p*H = 6 ··· 7,6 am besten geeignet.

Die Neutralisationsanalyse führt aber auch unter Verwendung des Indikators Phenolphthalein mit einem Umschlagsbereich

$pH = 8{,}0 \cdots 9{,}8$

oder unter Verwendung des Indikators Methylrot mit einem Umschlagsbereich

$pH = 4{,}4 \cdots 6{,}2$

noch zu genauen Ergebnissen (Abb. 16).

Der Verlauf der Neutralisationskurve ändert sich, sobald eine schwache Säure oder eine schwache Base neutralisiert wird, zum Beispiel bei der Neutralisation von Äthansäure mit Natriumhydroxidlösung (Abb. 15, Kurve 3). Bei der Neutralisation einer schwachen Säure beginnt die Neutralisationskurve bei einem größeren *p*H-Wert als bei einer starken Säure gleicher Konzentration. Im Bereich zwischen 0% und 100% Neutralisation wird die Säure durch die gebildete Salzlösung abgepuffert. Der Sprung des *p*H-Wertes ist deshalb nicht mehr so groß wie bei der Neutralisation einer starken Säure. Die vorliegende Lösung am Äquivalenzpunkt bei der Neutralisation einer schwachen Säure mit einer starken Base reagiert nicht neutral.

Aus dem Verlauf der Neutralisationskurve für die Neutralisation einer schwachen Säure mit einer starken Base ergeben sich Konsequenzen für die Auswahl des Indikators. Bei Verwendung von Indikatoren mit einem Umschlagsbereich von $pH \leqq 7$ entsteht ein merklicher Fehler bei der Neutralisationsanalyse, weil diese Indikatoren schon vor Erreichen des Äquivalenzpunktes der Neutralisation umschlagen. Der Fehler wird um so größer, je weiter der Umschlagsbereich des Indikators im sauren Bereich der *p*H-Skale liegt. Außerdem ist kein scharfer Umschlag zu beobachten, da sich der *p*H-Wert in diesem Abschnitt der Neutralisationskurve wegen der Pufferwirkung der Lösung nicht sprunghaft ändert. Bei Verwendung von Phenolphthalein führt die Neutralisationsanalyse zu einem richtigen Verbrauch von Natriumhydroxidlösung. ① ②

Für die Ermittlung des Äquivalenzpunktes sind bei der Neutralisation schwacher Säuren durch starke Basen nur Indikatoren mit einem Umschlagsbereich von $pH > 7$ und für die Neutralisation schwacher Basen durch starke Säuren nur Indikatoren mit einem Umschlagsbereich von $pH < 7$ geeignet.

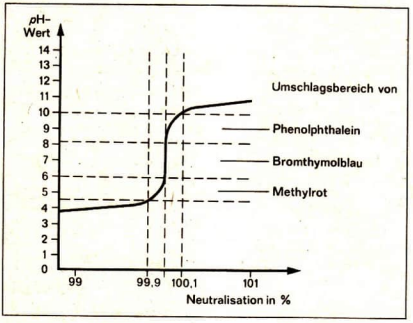


Abb. 16 Bei der Neutralisation von starken Säuren durch starke Basen können verschiedene Indikatoren verwendet werden.

① Ist eine Untersuchung von Säuren mit Säurekonstanten $K_S < 10^{-7}$ mol · l^{-1} durch Neutralisationsanalyse möglich?

② Beeinflußt die Temperatur die Lage des Äquivalenzpunktes der Neutralisation und den Umschlagsbereich eines Farbindikators?

③ Erläutern Sie die Begriffe ungesättigte Lösung, gesättigte Lösung, Lösungsmittel und Löslichkeit!

Anwendungen des Massenwirkungsgesetzes auf heterogene Systeme 19

Das Massenwirkungsgesetz gilt für alle homogenen und heterogenen geschlossenen Systeme (↗ S. 29). Das trifft auch für solche heterogenen Systeme zu, in denen ein chemisches Gleichgewicht zwischen ungelöstem Salz und der gesättigten Lösung des Salzes besteht.

Löslichkeitsprodukt von Salzen

Die verschiedenen Salze haben eine unterschiedliche **Löslichkeit** in Wasser. Wird die Löslichkeit eines Salzes überschritten, so bildet sich ein Bodenkörper aus. Die Salzlösung über dem Bodenkörper ist eine **gesättigte** Lösung. Zwischen der gesättigten Lösung des Salzes und dem Bodenkörper des Salzes stellt sich ein chemisches Gleichgewicht ein:

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

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

▶ **Zwischen der gesättigten Lösung eines Salzes und dem Bodenkörper des Salzes besteht ein chemisches Gleichgewicht.**

Die Löslichkeit der Salze ändert sich mit der Temperatur, weil bei jedem chemischen Gleichgewicht die Lage des Gleichgewichts von der Temperatur abhängt. Bei den meisten Salzen nimmt die Löslichkeit mit steigender Temperatur zu. ③
Für das chemische Gleichgewicht zwischen dem Bodenkörper des Salzes BX und der gesättigten Lösung des Salzes BX kann folgende Reaktionsgleichung angegeben werden:

$$BX_{(\text{fest})} \rightleftharpoons B^+_{(\text{gelöst})} + X^-_{(\text{gelöst})}$$

Bei der Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf dieses chemische Gleichgewicht ergibt sich

$$\frac{c_{B^+} \cdot c_{X^-}}{c_{BX(\text{fest})}} = K_c .$$

Da die Konzentration des ungelösten Bodenkörpers konstant bleibt, kann sie in die

Gleichgewichtskonstante K_c einbezogen werden:

$c_{B^+} \cdot c_{X^-} = K_c \cdot c_{BX(fest)}$

$c_{B^+} \cdot c_{X^-} = L_{BX}$

Die Konstante L_{BX} ist das **Löslichkeitsprodukt** des schwerlöslichen Salzes BX.
Diese vereinfachte Ableitung des Löslichkeitsproduktes L_{BX} gilt nur für schwerlösliche Salze BX, bei denen die Konzentration der gesättigten Lösung gering ist. Nur bei schwerlöslichen Salzen BX können ideale Eigenschaften der Ionen B^+ und X^- in der gesättigten Lösung angenommen werden.
Für ein Salz der Zusammensetzung $B_\alpha X_\beta$ liegen im chemischen Gleichgewicht vor:

$B_\alpha X_\beta \rightleftarrows \alpha\, B + \beta\, X$

Die Ladungen der Ionen wurden nicht angegeben, weil sie für die Ableitung des Löslichkeitsprodukts ohne Bedeutung sind. Für das Löslichkeitsprodukt des Salzes $B_\alpha X_\beta$ ergibt sich die Gleichung

$L_{B_\alpha X_\beta} = c_B^\alpha \cdot c_X^\beta$

Das Löslichkeitsprodukt hat je nach der Zusammensetzung des Salzes verschiedene Einheiten (Tab. 9). ①

Bei schwerlöslichen Salzen ist das Produkt aus den Konzentrationen der Ionen in den gesättigten Lösungen bei gegebener Temperatur eine Konstante. Die Konstante ist das Löslichkeitsprodukt des Salzes. Die Stöchiometriefaktoren der chemischen Gleichung werden in die Gleichung des Löslichkeitsprodukts als Exponenten der Konzentration der entsprechenden Ionen eingesetzt.

Tabelle 9 Löslichkeitsprodukt $L_{B_\alpha X_\beta}$ bei 20 °C.

Salz	Formel	Löslichkeitsprodukt $L_{B_\alpha X_\beta}$
Kaliumperchlorat	$KClO_4$	$8{,}9 \cdot 10^{-3}$ $mol^2 \cdot l^{-2}$
Natriumhydrogenkarbonat	$NaHCO_3$	$1{,}3 \cdot 10^{-3}$ $mol^2 \cdot l^{-2}$
Kalziumsulfat	$CaSO_4$	$6 \cdot 10^{-5}$ $mol^2 \cdot l^{-2}$
Bariumsulfat	$BaSO_4$	10^{-10} $mol^2 \cdot l^{-2}$
Silberchlorid	AgCl	$1{,}1 \cdot 10^{-10}$ $mol^2 \cdot l^{-2}$
Silberbromid	AgBr	$4 \cdot 10^{-13}$ $mol^2 \cdot l^{-2}$
Silberjodid	AgJ	10^{-16} $mol^2 \cdot l^{-2}$
Eisen(II)-sulfid	FeS	$3{,}7 \cdot 10^{-19}$ $mol^2 \cdot l^{-2}$
Kupfer(I)-sulfid	Cu_2S	$2 \cdot 10^{-47}$ $mol^3 \cdot l^{-3}$

Die Gleichung des Löslichkeitsprodukts gilt nur für eine gesättigte Lösung des Salzes $B_\alpha X_\beta$. Ist die Lösung nicht gesättigt, dann ist das Produkt aus der Konzentration der Ionen $c_B^\alpha \cdot c_X^\beta$ kleiner als das Löslichkeitsprodukt $L_{B_\alpha X_\beta}$.
Wird in einer ungesättigten Lösung die Konzentration eines Ions oder beider Ionen des gelösten Salzes erhöht, so ist die Lösung gesättigt, sobald das Produkt aus der Konzentration der Ionen dem Löslichkeitsprodukt $L_{B_\alpha X_\beta}$ entspricht.
Weitere Zufuhr von Ionen des gelösten Salzes führt zum Ausfällen des Salzes. Das Erreichen des Löslichkeitsprodukts ist also die allgemeine Bedingung für das Ausfällen eines Salzes aus der Lösung. Dabei ist es nicht erforderlich, daß die Konzentration der Kationen des Salzes gleich der Konzentration der Anionen sein muß.

① Stellen Sie die Gleichung des Löslichkeitsprodukts für folgende Salze auf: Silberbromid, Kalziumfluorid, Natriumhydrogenkarbonat!

② Bildet sich Silberchlorid, wenn gleiche Volumen von 0,0002 m Silbernitratlösung und 0,0002 m Salzsäure vermischt werden?

■ Silberchlorid hat bei einer Temperatur von $\vartheta = 20\ °C$ das Löslichkeitsprodukt

$L_{AgCl} \approx 10^{-10}\ mol^2 \cdot l^{-2}$.

Wird zu einem gemessenen Volumen 1 m Natriumchloridlösung ein gleich großes Volumen einer 1 m Silbernitratlösung gegeben, so muß Silberchlorid ausfallen. Die Konzentration der Chlorid-Ionen in 1 m Natriumchloridlösung beträgt

$c_{Cl^-} = 1\ mol \cdot l^{-1}$,

die 1 m Silbernitratlösung hat eine Konzentration von

$c_{Ag^+} = 1\ mol \cdot l^{-1}$.

Beim Vermischen gleicher Volumen 1 m Natriumchloridlösung und 1 m Silbernitratlösung sinkt die Konzentration der Chlorid-Ionen und der Silber-Ionen auf die Hälfte. Das Produkt aus den Konzentrationen der betreffenden Ionen beträgt ohne Ausfällen von Silberchlorid $c_{Ag^+} \cdot c_{Cl^-} = 0{,}25\ mol^2 \cdot l^{-2}$ und ist damit viel zu groß. Es fällt deshalb so lange Silberchlorid aus, bis das Produkt der Konzentrationen der Ionen in der Lösung dem Löslichkeitsprodukt L_{AgCl} entspricht: ②

$c_{Ag^+} \cdot c_{Cl^-} = 10^{-10}\ mol^2 \cdot l^{-2}$.

Das Ausfällen eines Salzes ist mit der Bildung von undissoziiertem Wasser bei der Neutralisation vergleichbar:
Die Neutralisation tritt ein, wenn das Ionenprodukt des Wassers überschritten wird; ein Salz fällt aus, wenn das Löslichkeitsprodukt des Salzes überschritten wird. Die Entstehung des undissoziierten Wassers ist jedoch nicht direkt zu beobachten, weil das gebildete Wasser im Gegensatz zum gebildeten Salz in der vorhandenen wäßrigen Phase gelöst bleibt.
Zwischen der Löslichkeit eines Salzes in reinem Wasser l_o und dem Löslichkeitsprodukt L des Salzes besteht ein einfacher Zusammenhang.

■ In einer gesättigten Silberchloridlösung, die durch Aufschlämmen von Silberchlorid in Wasser entsteht, muß die Konzentration der Silber-Ionen gleich der Konzentration der Chlorid-Ionen sein:

$c_{Ag^+} = c_{Cl^-}$

Dann gelten folgende Beziehungen:

$$c_{Ag^+} \cdot c_{Cl^-} = L_{AgCl}$$
$$c^2_{Ag^+} = L_{AgCl}$$
$$c_{Ag^+} = \sqrt{L_{AgCl}}$$
$$l_o = c_{Ag^+}$$
$$l_o = \sqrt{L_{AgCl}}$$

$l_o = \sqrt{10^{-10}\ \text{mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}}$

$l_o = 10^{-5}\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$

Die Löslichkeit des Silberchlorids beträgt $l_o = 10^{-5}\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$. ① ② ③

Bei schwerlöslichen Salzen der Zusammensetzung BX besteht zwischen der Löslichkeit l_o und dem Löslichkeitsprodukt L_{BX} folgender Zusammenhang:

$l_o = \sqrt{L_{BX}}$

Fraktionierte Fällung der Silberhalogenide

12

Gleiche Volumen 2 m Chloridlösung und 2 m Jodidlösung sind miteinander zu vermischen. Zu diesem Gemisch aus Chloridlösung und Jodidlösung wird tropfenweise 0,1 m Silbernitratlösung gegeben. Der Niederschlag muß sich nach kräftigem Schütteln jeweils absetzen, bevor weitere Silbernitratlösung zugesetzt wird.

Infolge der unterschiedlichen Löslichkeitsprodukte von Silberchlorid und Silberjodid können Chlorid-Ionen und Jodid-Ionen voneinander getrennt werden. Das Trennverfahren findet in der Forschung und in der Produktion Anwendung und heißt **fraktionierte Fällung.**

In einem Gemisch einer Chloridlösung und einer Jodidlösung sollen die Konzentrationen der Chlorid-Ionen und der Jodid-Ionen einander gleich sein:

$c_{Cl^-} = 1\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$

$c_{J^-} = 1\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$

Wird zu diesem Gemisch tropfenweise Silbernitratlösung gegeben, so fällt zuerst Silberjodid aus (Experiment 12). Die Löslichkeitsprodukte von Silberchlorid und Silberjodid unterscheiden sich voneinander:

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

$L_{AgJ} = 10^{-16}\ \text{mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$

Die Ausfällung von Silberjodid beginnt, sobald die Konzentration der Silber-Ionen

$c_{Ag^+} = 10^{-16}\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$

beträgt. Ein Niederschlag von Silberchlorid kann sich noch nicht bilden, weil die Konzentration der Silber-Ionen in der Lösung zu gering ist:

$c_{Ag^+} < 10^{-10}\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$

Während der Ausfällung des größten Teils von Silberjodid bleibt die Konzentration der Silber-Ionen in der Lösung nahezu konstant. Sie beträgt erst

$c_{Ag^+} = 10^{-10}\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$,

wenn die Konzentration der Jodid-Ionen in der Lösung auf einen Bruchteil der ursprünglichen Konzentration gesunken ist (Abb. 17):

$c_{J^-} = 10^{-6}\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$

Bei der Konzentration der Silber-Ionen von

$c_{Ag^+} = 10^{-10}\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$

beginnt die Ausfällung von Silberchlorid.

① Wie groß ist die Konzentration der Silber-Ionen in einer gesättigten Silberbromidlösung? Das Löslichkeitsprodukt von Silberbromid beträgt $L_{AgBr} = 4 \cdot 10^{-13}\ mol^2 \cdot l^{-2}$.

② Welches Volumen Wasser wird benötigt, um 1 g Kalziumsulfat vollständig zu lösen?

③ Ein Niederschlag von Silberchlorid wird mit destilliertem Wasser gewaschen. Welche Masse Silberchlorid geht in 400 ml Waschwasser in Lösung?

④ Vergleichen Sie die Löslichkeit von Kalziumsulfat in reinem Wasser und in 0,2 m Schwefelsäure!

⑤ Berechnen Sie die Löslichkeit von Bleisulfat in 0,01 m Magnesiumsulfatlösung und die Löslichkeit in reinem Wasser!

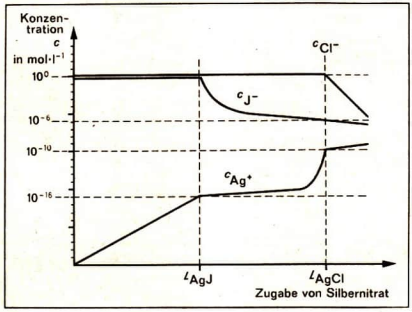


Abb. 17 Wird zu einem Gemisch aus Chloridlösung und Jodidlösung tropfenweise Silbernitratlösung gegeben, so fällt zuerst Silberjodid aus.

Veränderung der Löslichkeit durch gleichionige Zusätze

13 ▼ Gesättigte Kalziumsulfatlösung wird mit 1 m Kalziumchloridlösung versetzt.

14 ▼ Gesättigte Kalziumsulfatlösung ist mit 1 m Natriumsulfatlösung zu versetzen.

Die Löslichkeit eines Salzes kann durch gleichionigen Zusatz beeinflußt werden. Das Löslichkeitsprodukt des Kalziumsulfats beträgt bei einer Temperatur von $\vartheta = 20\ °C$

$L_{CaSO_4} = 6 \cdot 10^{-5}\ mol^2 \cdot l^{-2}$.

Daraus folgt für die Löslichkeit l_o in reinem Wasser:

$l_o = \sqrt{L_{CaSO_4}}$

$l_o = 7{,}7 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot l^{-1}$

Wird Kalziumsulfat in einer Lösung aufgelöst, die bereits Kalzium-Ionen enthält, so sinkt die Löslichkeit des Kalziumsulfats ab. Beträgt die Konzentration der Kalzium-Ionen vor der Auflösung des Kalziumsulfats $c_{Ca^{2+}}$, dann gilt für das Löslichkeitsprodukt L_{CaSO_4} beziehungsweise die Löslichkeit l_1 des Kalziumsulfats:

$c_{Ca^{2+}} \cdot c_{SO_4^{2-}} = L_{CaSO_4}$

$(l_1 + c_{Ca^{2+}}) \cdot l_1 = L_{CaSO_4}$

Ist die Konzentration der Kalzium-Ionen vor der Auflösung des Kalziumsulfats

$c_{Ca^{2+}} = 1 \text{ mol} \cdot l^{-1}$,

so kann die Größe l_1 im Klammerausdruck gegenüber der Größe $c_{Ca^{2+}}$ vernachlässigt werden. Die Löslichkeit l_1 des Kalziumsulfats beträgt dann

$l_1 = 6 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot l^{-1}$.

Die Löslichkeit des Kalziumsulfats sinkt durch den gleichionigen Zusatz von Kalzium-Ionen. Kalziumsulfat muß daher ausfallen, wenn zu einer gesättigten Lösung Kalzium-Ionen oder Sulfat-Ionen zugesetzt werden (Experimente 13 und 14). ④ ⑤ (↗ S. 75)

Die Löslichkeit eines Salzes ist veränderlich. Das Löslichkeitsprodukt bleibt aber bei gleicher Temperatur in jedem Falle konstant. Im Gegensatz zur Löslichkeit ist das Löslichkeitsprodukt eine Konstante, die nur von der Temperatur abhängt. Die Beeinflussung der Löslichkeit von Salzen durch gleichionigen Zusatz ist ein Beispiel für die Beeinflussung der Lage eines chemischen Gleichgewichts durch Veränderung der Konzentration eines reagierenden Stoffes.

Die Veränderung der Löslichkeit durch gleichionigen Zusatz wird oft bei qualitativen und quantitativen chemischen Untersuchungen im Labor sowie in der chemischen Technik genutzt. Soll der Anteil des Sulfats in einem Stoffgemisch quantitativ bestimmt werden, so ist das Sulfat mit Bariumchloridlösung auszufällen und das Bariumsulfat durch Filtrieren abzutrennen. Der Niederschlag wird nach dem Waschen und Trocknen gewogen und aus der Masse des gewogenen Bariumsulfats die Menge des Sulfats berechnet.

Eine ausreichende Genauigkeit ist aber nur bei einem Überschuß des Fällungsmittels zu erwarten. Dadurch wird die Löslichkeit des Bariumsulfats herabgesetzt und eine praktisch vollständige Fällung des Sulfats erreicht.

Wiederholung und Übung 20

1. Stellen Sie die Gleichung des Massenwirkungsgesetzes für die Bildung von Äthansäureäthylester aus Äthanol und Äthansäure auf! Welche Einheit hat die Gleichgewichtskonstante K_c?
2. Auf welcher Grundlage beruht die *p*H-Skale?
3. Berechnen Sie den *p*H-Wert von 10^{-8} n Salzsäure!
4. Wodurch unterscheiden sich starke und schwache Säuren voneinander?
5. Begründen Sie die saure Reaktion einer Aluminiumchloridlösung!
6. Berechnen Sie die Löslichkeit l_0 des Bariumsulfats aus dem Löslichkeitsprodukt L_{BaSO_4}! Das Löslichkeitsprodukt des Bariumsulfats beträgt $L_{BaSO_4} = 10^{-10} \text{ mol}^2 \cdot l^{-2}$.

Elektrochemie

Elektrolyte 21

Echte Elektrolyte

Der überwiegende Teil aller Salze besteht aus Ionenkristallen. Der regelmäßige geometrische Aufbau der Ionenkristalle ist eine Voraussetzung für die stöchiometrische Zusammensetzung der Salze aus Kationen und Anionen. Die Ursache für den Zusammenhalt des Ionengitters ist die elektrische Anziehung der entgegengesetzt geladenen Ionen. Stoffe mit einem Kristallgitter aus Kationen und Anionen sind **echte Elektrolyte.**

Viele Salze sind in Wasser löslich. Durch das Auflösen der Salze in Wasser entstehen Lösungen, die den elektrischen Strom leiten. Diese Lösungen werden als **Elektrolytlösungen** bezeichnet. Die elektrische Leitfähigkeit der Elektrolytlösungen wird durch die Ladung der Ionen und deren freie Beweglichkeit in der Lösung hervorgerufen.

▶ **Echte Elektrolyte bestehen im festen Aggregatzustand aus Ionen. In Elektrolytlösungen sind die Ionen frei beweglich. Die Elektrolytlösungen leiten den elektrischen Strom.**

Auflösung von Salzen in Wasser

Wasser ist ein gutes Lösungsmittel für viele Salze. Zwischen dem Sauerstoffatom und den Wasserstoffatomen im Wassermolekül bestehen polare Atombindungen. Die gewinkelte Struktur des Wassermoleküls hat gemeinsam mit den polaren Atombindungen zur Folge, daß eine unsymmetrische Ladungsverteilung im Molekül zustande kommt. Das Wassermolekül ist ein Dipol (Abb. 18). ① ② (↗ S. 79)

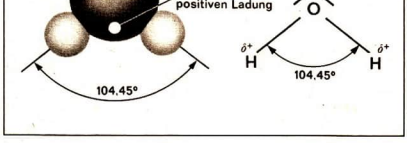


Abb. 18 Im Wassermolekül fallen die Schwerpunkte der positiven und negativen Ladungen nicht zusammen.

Die Eigenschaften des Wassers sind ferner auf die relativ geringe Größe der Wassermoleküle zurückzuführen. In reinem Wasser beeinflussen die Wassermoleküle auf Grund ihrer Dipoleigenschaften einander, dabei werden zwischen den Wassermolekülen vorübergehend Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet. Neben einzelnen Wassermolekülen sind daher im Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur mehr oder weniger zahlreich kleinere und größere Molekülaggregate vorhanden. ③

Bei der Auflösung eines Salzes in Wasser lagern sich zunächst die Dipole des Wassers an Kationen und Anionen der Kristalloberfläche an. Dabei orientieren sich die Dipole entsprechend ihren Ladungsschwerpunkten. Ferner treten Dipole des Wassers zwischen Kationen und Anionen, besonders an Kanten und Ecken der Salzkristalle. Dadurch wird die Ionenbeziehung zwischen diesen Ionen gelockert (Abb. 19). Dieser Teilvorgang wird als Einlagerung bezeichnet. Das Wasser wirkt als Dielektrikum zwischen den entgegengesetzt geladenen Ionen und setzt damit deren elektrische Anziehung stark herab. Auf Grund der Wärmebewegung der Wassermoleküle werden schließlich so gelockerte Ionen aus Ecken und Kanten des Salzkristalls herausgelöst. Sobald die Ionen den Salzkristall verlassen, werden sie allseitig von Wassermolekülen eingeschlossen. Dieser Teilvorgang wird als **Hydratation** bezeichnet. Nach der vollständigen Hydratation des Ions ist es in der Lösung frei beweglich. In wäßriger Lösung wird durch die Dielektrizitätskonstante des Wassers ($\varepsilon_r \approx 78{,}5$) die Anziehungskraft der Ionen auf den $\frac{1}{\varepsilon_r}$-ten Teil herabgesetzt:

$$F \sim \frac{1}{\varepsilon_r} \cdot \frac{Q_K \cdot Q_A}{r^2}$$

In Abhängigkeit von der Ladung und dem Radius der Ionen wird eine unterschiedlich große Anzahl von Wassermolekülen an ein Ion angelagert. So ist zum Beispiel das Natrium-Ion von acht, das Chlorid-Ion von vier Wassermolekülen umgeben. ④

▶ **Das Auflösen eines Salzes in Wasser ist eine chemische Reaktion. Während der Auflösung des Salzes in Wasser wird die Ionenbeziehung zwischen den Kationen und Anionen des Ionengitters überwunden. In der Elektrolytlösung existieren nur hydratisierte Ionen.**

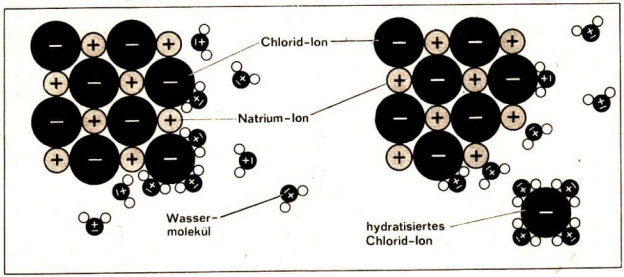


Abb. 19 Schematische Darstellung der Auflösung eines Salzes in Wasser.

① Vergleichen Sie die Ionenbeziehung und die Atombindung mit partiellem Ionencharakter!

② Bei welchen der folgenden Stoffe tritt in den Molekülen Atombindung mit partiellem Ionencharakter auf: Wasserstoff, Chlor, Chlorwasserstoff, Tetrachlormethan, Monojodäthan?

③ Nennen Sie weitere Stoffe, deren Moleküle durch Wasserstoffbrückenbindung miteinander verknüpft sind!

④ Welche Abhängigkeit besteht zwischen Ladung und Radius eines Ions einerseits und der Anzahl der angelagerten Wassermoleküle andererseits?

⑤ Berechnen Sie die molare Lösungsenthalpie für Lithiumfluorid und Kaliumfluorid!

Die molare Lösungsenthalpie ΔH^L ist in Anwendung des Satzes von *Hess* die Differenz aus der molaren Hydratationsenthalpie ΔH^H und der molaren Gitterenthalpie ΔH^G:

$$\Delta H^L = \Delta H^H - \Delta H^G$$

Die Auflösung eines Salzes in Wasser kann exotherm oder endotherm erfolgen, je nachdem, ob die molare Hydratationsenthalpie dem Betrage nach größer ist als die molare Gitterenthalpie oder umgekehrt (Tab. 10). ⑤

Tabelle 10 Molare Lösungs-, Hydratations- und Gitterenthalpien der Alkalifluoride bei 25 °C

Salz	Molare Lösungsenthalpie ΔH^L in kcal · mol^{-1}	Molare Hydratationsenthalpie ΔH^H in kcal · mol^{-1}	Molare Gitterenthalpie ΔH^G in kcal · mol^{-1}
Lithiumfluorid	1,1	— 245,9	— 247,0
Natriumfluorid	0,6	— 217,6	— 218,2
Kaliumfluorid	— 4,1	— 198,8	— 194,7
Rubidiumfluorid	— 5,8	— 190,7	— 184,9

Durch Erwärmen von Ionenkristallen können die Schwingungen der Gitterbausteine so weit erhöht werden, daß die Anziehung zwischen den Ionen stark absinkt. Dadurch zerfällt das Gitter teilweise, das Salz schmilzt. Oberhalb der Schmelztemperatur sind außer Ionenpaaren und Gitterbruchstücken bewegliche Ionen vorhanden. Salzschmelzen leiten daher den elektrischen Strom.

▶ **Elektrolyte sind Stoffe, die in Lösung oder Schmelze den elektrischen Strom leiten.**

Potentielle Elektrolyte

Verbindungen, deren Moleküle mindestens eine Atombindung mit partiellem Ionencharakter enthalten, können durch Reaktion mit Wasser oder eines ähnlich wirkenden Lösungsmittels in Ionen dissoziieren:

■ $HCl + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + Cl^-$

Bei potentiellen Elektrolyten ist die Ionenbildung das Ergebnis einer chemischen Reaktion mit dem Lösungsmittel. Ammoniak, viele Säuren und einige organische Basen, wie Anilin, werden zu den potentiellen Elektrolyten gerechnet. In wäßriger Lösung von potentiellen Elektrolyten liegen die gebildeten Ionen genauso wie die der echten Elektrolyte hydratisiert und demzufolge frei beweglich vor. Zwischen Lösungen echter und potentieller Elektrolyte bestehen daher keine prinzipiellen Unterschiede. ①

▶ **Echte Elektrolyte enthalten die Ionen bereits im Kristallgitter. Potentielle Elektrolyte enthalten keine Ionen.**

* Die Weiterentwicklung der Säure-Base-Theorie durch Brönsted 22

Seit den Anfängen der Chemie im 17. Jahrhundert beschäftigte die Chemiker die Frage, was unter Säuren beziehungsweise Basen zu verstehen sei. Im Laufe dieser Entwicklung gelang es, das Wesen der Säuren und Basen immer besser zu erkennen. Die Begriffsbestimmungen für Säure und Base wurden so verändert, daß immer mehr Stoffe in diese beiden Stoffklassen einbezogen werden konnten. Die in den vorangegangenen Abschnitten zugrunde gelegte Theorie der Säuren und Basen ist ein Bestandteil der von dem schwedischen Chemiker *Svante Arrhenius* (1859 bis 1927) am Ende des 19. Jahrhunderts aufgestellten Theorie der elektrolytischen Dissoziation. Sie ist ein Höhepunkt in der Entwicklung der Säure-Base-Theorie. Im Rahmen dieser heute oft als klassisch bezeichneten Theorie sind Säuren Stoffe, die in wäßriger Lösung in Wasserstoff-Ionen (Protonen) und Säurerest-Ionen dissoziieren und Basen Stoffe, die in wäßriger Lösung in Hydroxid-Ionen und Base-Kationen dissoziieren. Neutralisation und Hydrolyse von Salzen sind typische Reaktionen, bei denen Säuren und Basen als Ausgangsstoffe oder Reaktionsprodukte beteiligt sind. ② ③.

In der weiteren Entwicklung der Chemie zeigten sich immer deutlicher die Grenzen dieser Theorie:

Sie ist nur auf wäßrige Lösungen anwendbar. Der Vorstellung einer Dissoziation der Säuren in Säurerest-Ionen und freie Wasserstoff-Ionen widerspricht die Erkenntnis, daß letztere in wäßriger Lösung nicht frei existieren, sondern sich mit anderen Teilchen, zum Beispiel Wassermolekülen, verbinden.

Im Jahre 1923 stellte der dänische Chemiker *Johannes Nikolaus Brönsted* (1879 bis 1947) eine verallgemeinerte Säure-Base-Theorie auf.

Grundlage dieser Theorie sind folgende Definitionen für Säuren und Basen:

▶ **Säuren sind Stoffe, deren Teilchen Protonen abgeben können. Basen sind Stoffe, deren Teilchen Protonen aufnehmen können.**

Allgemein gilt:

Säure $\rightleftharpoons$ Base + Proton (Wasserstoff-Ion)

$S \rightleftharpoons B + H^+$

Eine Säure ist also nach *Brönsted* ein Stoff, der zwei Bedingungen erfüllen muß:

1. Eine konstitutionelle: Er muß Wasserstoff enthalten.
2. Eine funktionelle: Seine Teilchen müssen Protonen abspalten können (Protonendonatorfunktion).

① Welche der nachstehend genannten Stoffe sind echte beziehungsweise potentielle Elektrolyte: Ammoniumchlorid, Ammoniak, Natriumkarbonat, Kohlendioxid?

② Stellen Sie die allgemeinen Reaktionsgleichungen für die Dissoziation von Säuren und Basen auf!

③ Stellen Sie die allgemeinen Reaktionsgleichungen für die Neutralisation und für die Hydrolyse von Salzen schwacher Säuren beziehungsweise schwacher Basen auf!

Demgegenüber müssen – im Gegensatz zur Theorie von *Arrhenius* – nach *Brönsted* Basen nur eine funktionelle Bedingung erfüllen: Eine Base liegt vor, wenn die Teilchen des betreffenden Stoffes Protonen aufzunehmen in der Lage sind (Protonenakzeptorfunktion).
Die Säure-Base-Definition nach *Brönsted* ist also im Gegensatz zu der von *Arrhenius* unsymmetrisch.
Das besondere Kennzeichen dieser erweiterten Säure-Base-Definition ist es, daß jede Säure durch Protonenabgabe in eine ihr zugeordnete Base übergeht. Umgekehrt geht jede Base durch Protonenaufnahme in eine ihr zugeordnete Säure über. Die in dieser Weise zugeordneten Säuren und Basen nennt man korrespondierende Säure-Base-Paare.
Als Säure oder Base können sowohl (neutrale) Moleküle als auch Ionen von Stoffen fungieren.
In der Definition von *Brönsted* kommt die Dialektik der beiden Begriffe Säure und Base klarer zum Ausdruck als in früheren Definitionen Die Eigenschaften Säure und Base existieren nur zugleich in ihrer Einheit und ihrem Gegensatz zueinander. In Übersicht 9 sind einige häufig auftretende Säuren mit ihren korrespondierenden Basen zusammengestellt.

Übersicht 9 Korrespondierende Säure-Base-Paare

Säure		Base
HCl	$\rightleftarrows$	$H^+ + Cl^-$
HNO_3	$\rightleftarrows$	$H^+ + NO_3^-$
H_2SO_4	$\rightleftarrows$	$H^+ + HSO_4^-$
HSO_4^-	$\rightleftarrows$	$H^+ + SO_4^{2-}$
H_2S	$\rightleftarrows$	$H^+ + HS^-$
HS^-	$\rightleftarrows$	$H^+ + S^{2-}$
H_2O	$\rightleftarrows$	$H^+ + OH^-$
H_3O^+	$\rightleftarrows$	$H^+ + H_2O$
NH_4^+	$\rightleftarrows$	$H^+ + NH_3$
HAz	$\rightleftarrows$	$H^+ + Az^-$

Der Übersicht 9 sind folgende Feststellungen zu entnehmen:

– Als Säuren treten nicht nur neutrale Moleküle, wie Chlorwasserstoffmoleküle und Schwefelsäuremoleküle, auf, sondern auch Ionen, wie Hydrogensulfat-Ionen und Ammonium-Ionen. Als Basen treten sowohl neutrale Moleküle, wie Wassermoleküle und Ammoniakmoleküle, als auch Ionen, wie Hydroxid-Ionen und Hydrogensulfat-Ionen, auf. Der Säure-Base-Begriff ist also umfassender als in der klassischen Theorie.

– Viele Stoffe, wie Hydrogensulfat-Ionen und Wasser, können sowohl als Säure als auch als Base auftreten. Sie heißen Ampholyte. Die Säure-Base-Funktion wird damit relativiert, d. h., ob ein Stoff als Säure oder Base auftritt, hängt sehr wesentlich von den reagierenden Stoffen ab.

Da in chemischen Systemen freie Protonen nicht auftreten, können die in der Übersicht 9 formulierten Säuredissoziationen nur ablaufen, wenn das Proton von der Base eines zweiten korrespondierenden Säure-Base-Paares aufgenommen wird. Der Vorgang der Säuredissoziation ist daher stets mit dem Vorgang einer Basenassoziation gekoppelt: ①

$S_1 \longrightarrow H^+ + B_1$

$H^+ + B_2 \longrightarrow S_2$

$S_1 + B_2 \longrightarrow B_1 + S_2$

Der durch diese Gleichung beschriebene Gesamtvorgang wird Säure-Base-Reaktion oder Protolyse genannt. Ihr Wesen besteht darin, daß Protonen von einer Säure auf eine Base übertragen werden, es ist ein Vorgang mit Protonenübergang. In wäßriger Lösung ist die Protonen aufnehmende Base oft das Wasser selbst, das dabei nach der Gleichung

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

in Hydronium-Ionen H_3O^+ übergeht.
In das allgemeine Schema der Protolyse fügen sich unter anderem die in der klassischen Theorie als jeweils besondere Reaktionen betrachteten Vorgänge der „Dissoziation von Säuren und Basen", „Neutralisation", „Hydrolyse" zwanglos ein, wie die folgenden allgemeinen Reaktionsgleichungen zeigen.
„Säuredissoziation":

$HX + H_2O \longrightarrow X^- + H_3O^+$

$S_1 + B_2 \longrightarrow B_1 + S_2$

Bei der Protolyse einer Säure mit der Base Wasser entsteht stets die Säure H_3O^+. Sie ist für die Säureeigenschaften aller wäßrigen Säurelösungen verantwortlich.
„Basedissoziation":

$B + H_2O \longrightarrow HB^+ + OH^-$

$B_1 + S_2 \longrightarrow S_1 + B_2$

Bei der Protolyse einer Base mit der Säure Wasser entsteht stets die Base OH^-. Sie ist für die basischen Eigenschaften aller wäßrigen Baselösungen verantwortlich.
„Neutralisation":

$H_3O^+ + OH^- \longrightarrow H_2O + H_2O$

$S_1 + B_2 \longrightarrow B_1 + S_2$

„Hydrolyse":

$H_2O + X^- \longrightarrow OH^- + HX$

$S_1 + B_2 \longrightarrow B_1 + S_2$ ②

Auch die „Eigendissoziation des Wassers" ist eine Protolyse:

$H_2O + H_2O \longrightarrow OH^- + H_3O^+$

$S_1 + B_2 \longrightarrow B_1 + S_2$

① Erläutern Sie die Dissoziation der Phosphorsäure in den drei Dissoziationsstufen als Säure-Base-Reaktion nach *Brönsted*!

② Beschreiben Sie die Vorgänge beim Auflösen von Natriumazetat in Wasser als Säure-Base-Reaktion nach *Brönsted*!

③ Nennen Sie die Ihnen bekannten Ladungsträger in metallischen und elektrolytischen Leitern!

④ Wie entsteht ein elektrisches Feld? In welcher Einheit kann die elektrische Feldstärke gemessen werden?

Die Theorie von *Brönsted* faßt also eine Vielzahl klassischer Reaktionsarten unter einheitlichem Gesichtspunkt zusammen. Darüber hinaus ist die Theorie nicht auf wäßrige Systeme beschränkt, Reaktionen mit Protonenübergang sind auch in sehr vielen anderen Medien, wie flüssigem Ammoniak, konzentrierter Schwefelsäure, Alkoholen, möglich. Selbstverständlich ist auch diese Theorie einer rechnerischen Behandlung zugänglich. Dabei zeigt sich, daß die *p*H-Wert-Berechnungen übersichtlicher werden als in der klassischen Theorie.

Auch die Theorie von *Brönsted* wurde später durch noch allgemeinere Theorien abgelöst. Die gegenwärtig umfassendste Säure-Base-Theorie wurde 1939 von dem sowjetischen Chemiker *Michail Iljitsch Ussanowitsch* formuliert. Das stufenweise Fortschreiten zu immer allgemeineren Theorien entspricht einer Tendenz in der wissenschaftlichen Begriffsbildung. Dabei bleiben in der Regel wesentliche Bestandteile der früheren Theorie als Spezialfall in der neuen Theorie enthalten. Die mit fortschreitender Erkenntnis sich ablösenden Theorien stehen damit im dialektischen Verhältnis des Einzelnen und Allgemeinen.

Elektrische Leitungsvorgänge 23

Bei elektrochemischen Reaktionen findet ein Ladungsaustausch zwischen metallischen Leitern und Elektrolytlösungen statt. Ein elektrischer Leitungsvorgang ist an zwei Voraussetzungen geknüpft:

1. Es müssen freibewegliche positive oder negative Ladungsträger vorhanden sein.
2. Es muß ein elektrisches Feld bestehen. ③ ④

Ohne den Einfluß eines elektrischen Feldes führen die Ladungsträger eine ungeordnete Bewegung aus. Erst durch das Anlegen eines elektrischen Feldes wird der ungeordneten Bewegung eine gerichtete Bewegung überlagert. Die gerichtete Bewegung von Ladungsträgern ist ein elektrischer Strom. Bewegen sich die Ladungsträger in einem elektrischen Feld, so entziehen sie dem Feld Energie, die in kinetische Energie umgewandelt wird. Dieses allgemeine Modell des Leitungsvorgangs gilt für Metalle, Halbleiter, wäßrige Elektrolytlösungen und ionisierte Gase.

▶ **Der elektrische Strom ist die gerichtete Bewegung von positiven oder negativen Ladungsträgern.**

Im Metall sind die Atome in einem Metallgitter regelmäßig angeordnet. Die Metallatome geben ihre Außenelektronen leicht ab, dadurch entstehen positive Ionen und bewegliche Elektronen innerhalb des Gitters.

Die Beweglichkeit dieser Elektronen im Metallgitter bedingt die gute elektrische und thermische Leitfähigkeit, den metallischen Glanz und weitere Eigenschaften der Metalle. Die Elektronen führen im Gitter eine ungeordnete Bewegung aus, die Metall-Ionen bleiben an ihren Gitterplätzen.

▶ **In Metallen erfolgt der Ladungstransport durch Elektronen.**

Die **Elektrolytlösungen** enthalten als positive und negative Ladungsträger hydratisierte Kationen und Anionen, die in der Lösung frei beweglich sind. Nach Anlegen eines elektrischen Feldes setzt eine gerichtete Bewegung der hydratisierten Ionen zu den Elektroden hin ein, sie wird als **Ionenwanderung** bezeichnet.

▶ **In wäßrigen Elektrolytlösungen erfolgt der Ladungstransport durch hydratisierte Kationen und Anionen.**

Elektrolyse als Redoxreaktion 24

Elektrolyse von Kupfer(II)-chloridlösung mit Kohleelektroden

15

Eine wäßrige Lösung von Kupfer(II)-chlorid wird über Graphitelektroden an eine Gleichspannungsquelle angeschlossen.

Bei der Einwirkung des elektrischen Stroms auf Lösungen oder Schmelzen von Elektrolyten laufen an den Elektroden verschiedene **elektrochemische Reaktionen** ab (Abb. 20). Das Verfahren wird als **Elektrolyse** bezeichnet.
Kupfer(II)-chlorid enthält in wäßriger Lösung Kupfer(II)-Ionen und Chlorid-Ionen. Die blaue Farbe der Lösung wird durch die hydratisierten Kupfer(II)-Ionen hervorgerufen.
Die *Kationen* wandern im elektrischen Feld zur negativen Elektrode, der *Katode*, und

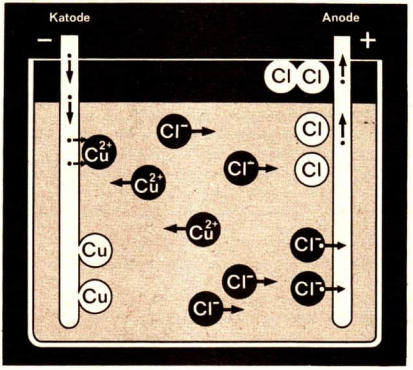


Abb. 20 Durch den elektrischen Strom werden aus einer Lösung von Kupfer(II)-chlorid Kupfer und Chlor abgeschieden.

① Vergleichen Sie die Elektronenkonfiguration des Chlorid-Ions und des Chloratoms miteinander! (↗ Elektronenkatalog am Anfang des Buches)

② Wie kann das bei der Elektrolyse von Kupfer(II)-chlorid an der Anode abgeschiedene Chlorgas nachgewiesen werden?

nehmen dort Elektronen auf (Experiment 15). Die Elektronenaufnahme ist eine Reduktion. Dabei entstehen aus den Kupfer(II)-Ionen Kupferatome.

$Cu^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Cu$

Die Kupferatome lagern sich auf der Oberfläche der Graphitelektrode ab und bilden ein Metallgitter, in das ständig weitere Kupferatome eingelagert werden.
Die *Anionen* wandern im elektrischen Feld zur positiven Elektrode, der *Anode*, und geben dort Elektronen ab. Die Elektronenabgabe ist eine Oxydation. Dabei werden Chlorid-Ionen in Chloratome umgewandelt. ①

$Cl^- \longrightarrow Cl + e^-$

An der Anode entstehen durch Oxydation zunächst Chloratome, die sich in einer Folgereaktion zu Chlormolekülen zusammenlagern.

$2\,Cl \longrightarrow Cl_2$

Das abgeschiedene Chlorgas geht anfangs in Lösung. Sobald die Lösung mit Chlor gesättigt ist, steigt das Chlorgas deutlich sichtbar an der Graphit-Anode auf. ②
Während des Stromdurchgangs nimmt die Konzentration der Kupfer(II)-Ionen und der Chlorid-Ionen ständig ab. Sind alle Kupfer(II)-Ionen abgeschieden, dann ist die Elektrolytlösung farblos geworden.
Das abgeschiedene Kupfer läßt sich als brauner Belag auf der Katode erkennen.
Die Reaktionen bei der Elektrolyse einer Kupfer(II)-chloridlösung können durch folgende Reaktionsgleichungen wiedergegeben werden:

Reduktion	$Cu^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Cu$
Oxydation	$2\,Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2\,e^-$
Redoxreaktion	$Cu^{2+} + 2\,Cl^- \longrightarrow Cu + Cl_2$

▶ **Bei der Elektrolyse läuft unter dem Einfluß des elektrischen Stroms eine Redoxreaktion ab. Oxydation und Reduktion finden räumlich getrennt an den Elektroden statt. An der Katode erfolgt die Reduktion, an der Anode die Oxydation.**

Elektrolyse von Kupfer(II)-sulfatlösung mit Kupferelektroden

Wird die Elektrolyse von Kupfer(II)-sulfat mit Kupferelektroden durchgeführt, dann findet an der Anode eine andere elektrochemische Reaktion statt, die an Graphitelektroden nicht möglich ist: die anodische Auflösung des Kupfers.

$Cu \longrightarrow Cu^{2+} + 2\,e^-$

Die Kupferatome gehen unter Abgabe von Elektronen in Lösung, es entstehen Kupfer(II)-Ionen. Kupfer wird oxydiert.

Bei dieser Elektrolyse verlaufen die Reaktionen an Katode und Anode entgegengesetzt gleich. Die Konzentration der Elektrolytlösung bleibt daher während der chemischen Reaktion unverändert. ①

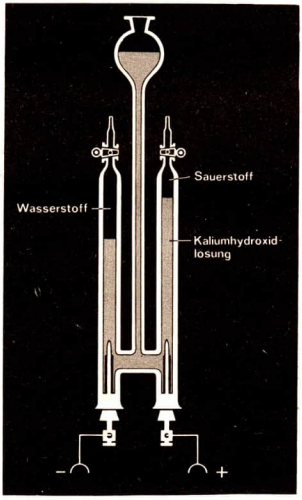
▶ **Bei allen Elektrolysen laufen unter dem Einfluß des elektrischen Stroms räumlich getrennt, aber gleichzeitig Oxydationen und Reduktionen ab. Diese einander entgegengesetzten Reaktionen bilden eine Einheit von Gegensätzen.**

Faradaysche Gesetze 25

Erstes Faradaysches Gesetz

16 ▼ Der *Hofmann*sche Elektrolyseapparat (Abb. 21) wird mit verdünnter Kaliumhydroxidlösung gefüllt und über einen regelbaren Widerstand und einen Strommesser mit einer Gleichspannungsquelle verbunden. Die Elektrolyse der Kaliumhydroxidlösung ist bei einer Stromstärke von $I = 0{,}4\ A$ durchzuführen. In Abständen von 60 s werden die entstehenden Gasvolumen in beiden Meßröhren abgelesen.

17 ▼ In einem *Hofmann*schen Elektrolyseapparat wird verdünnte Kaliumhydroxidlösung 360 s lang nacheinander bei Stromstärken von $I_1 = 0{,}1\ A$, $I_2 = 0{,}2\ A$, $I_3 = 0{,}3\ A$ und $I_4 = 0{,}4\ A$ elektrolysiert. Die entstehenden Gasvolumen sind abzulesen.



Elektrodenreaktionen:

Katode: $2\,H^+ + 2\,e^- \longrightarrow H_2$

Anode: $4\,OH^- \longrightarrow 2\,H_2O + O_2 + 4\,e^-$

Abb. 21 Im *Hofmann*schen Apparat wird die Elektrolyse von Elektrolytlösungen durchgeführt.

① Erklären Sie am Beispiel der Entladung von Kupfer-Ionen den Begriff Reduktion!

② Welche Ionen sind in einer wäßrigen Lösung von Kaliumhydroxid enthalten?

Bei der Elektrolyse von Kupfer(II)-chloridlösung wird durch den elektrischen Strom eine bestimmte Stoffmenge Kupfer und Chlor abgeschieden. Für technische Elektrolysen ist es notwendig, die Bedingungen zu ermitteln, von denen die abgeschiedenen Stoffmengen abhängen.
Bei der Elektrolyse von verdünnter Kaliumhydroxidlösung entsteht an der Katode Wasserstoff und an der Anode Sauerstoff. Die abgeschiedenen Gasvolumen bei Experiment 16 sind bei konstanter Stromstärke I der Elektrolysedauer proportional (Abb. 22). ②

$V_{H_2} \sim t; \quad V_{O_2} \sim t; \quad I = \text{konst.}$

Die Gasvolumen bei Experiment 17 bei konstanter Elektrolysedauer sind der Stromstärke I proportional (Abb. 23).

$V_{H_2} \sim I; \quad V_{O_2} \sim I; \quad t = \text{konst.}$

Das Gasvolumen V entspricht bei gleichem Druck und bei gleicher Temperatur einer bestimmten Stoffmenge.

$$n = \frac{V}{V_m}$$

Aus beiden Experimenten folgt, daß die Stoffmengen der abgeschiedenen Stoffe an den Elektroden sowohl der Stromstärke I als auch der Elektrolysedauer t proportional sind.

$n \sim I \cdot t$

Dieser Zusammenhang zwischen den umgesetzten Stoffmengen n und der Elektrizitätsmenge $I \cdot t$ wurde von dem englischen Naturwissenschaftler *Michael Faraday* im Jahre 1834 erkannt.

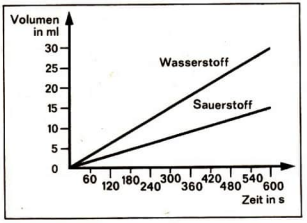


Abb. 22 Das abgeschiedene Gasvolumen bei der Elektrolyse von verdünnter Kaliumhydroxidlösung ist bei konstanter Stromstärke der Elektrolysedauer proportional.

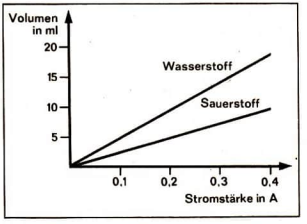


Abb. 23 Das abgeschiedene Gasvolumen bei der Elektrolyse von verdünnter Kaliumhydroxidlösung ist bei konstanter Elektrolysedauer der Stromstärke proportional.

Erstes *Faraday*sches Gesetz:
Beim Stromdurchgang durch die Lösung oder Schmelze eines Elektrolyten sind die umgesetzten Stoffmengen *n* an den Elektroden dem Produkt aus Stromstärke *I* und Elektrolysedauer t proportional.

$n \sim I \cdot t$

Das Produkt $I \cdot t$ ist die Elektrizitätsmenge. Als Einheit für die Elektrizitätsmenge wird häufig die Amperesekunde A · s oder das Coulomb C verwendet:

$1\ A \cdot s = 1\ C$

Zweites Faradaysches Gesetz

Die entstehenden Gasvolumen bei der Elektrolyse von verdünnter Kaliumhydroxidlösung stehen zueinander im folgenden Verhältnis:

$V_{H_2} : V_{O_2} = 2 : 1$

Da bei Gasen – ideale Eigenschaften vorausgesetzt – Volumen und Stoffmenge einander proportional sind, gilt auch:

$n_{H_2} : n_{O_2} = 2 : 1$

Die Mengen elektrolytisch abgeschiedener Stoffe stehen allgemein bei gleicher Stromstärke und gleicher Elektrolysedauer in einem bestimmten Verhältnis zueinander. Die Menge umgesetzter Stoffe an den Elektroden hängt bei konstanter Elektrizitätsmenge von der Ladung der betreffenden Ionen ab. So wird von der gleichen Elektrizitätsmenge eine geringere Stoffmenge Kupfer als Silber katodisch abgeschieden, weil die Kupfer(II)-Ionen zweifach, die Silber-Ionen einfach positiv geladen sind. Das bedeutet, daß für die Reduktion einer bestimmten Menge Kupfer(II)-Ionen die doppelte Elektrizitätsmenge wie für die Reduktion der gleichen Menge Silber-Ionen erforderlich ist. Für die quantitative Betrachtung der Elektrodenreaktion ist daher die Ladung der beteiligten Ionen von Bedeutung.

$Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag \qquad z = 1$

$Cu^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Cu \qquad z = 2$

$Al^{3+} + 3\,e^- \longrightarrow Al \qquad z = 3$

Die Wertigkeit z ist gleich der Anzahl der Elektronen, die jeweils bei der Reduktion oder Oxydation von Ionen oder Atomen aufgenommen oder abgegeben wird. Mit der Beziehung zwischen der Stoffmenge *n*, der Masse *m* und der molaren Masse *M*

$$n = \frac{m}{M}$$

ergibt sich für die umgesetzte Masse:

$$m = \frac{M \cdot n}{z}$$

Werden die umgesetzten Massen m_1 und m_2 von zwei Stoffen unter Beteiligung verschiedener Ionenarten bei gleicher Elektrizitätsmenge $I \cdot t$ miteinander ins Verhältnis gesetzt, so folgt die Aussage des zweiten *Faraday*schen Gesetzes: ①

$$m_1 : m_2 = \frac{M_1 \cdot n}{z_1} : \frac{M_2 \cdot n}{z_2}$$

① Erläutern Sie die Beziehung zwischen dem ersten und dem zweiten Faradayschen Gesetz!

② Nennen Sie eine Möglichkeit zur Bestimmung der *Loschmidt*schen Konstanten!

③ Berechnen Sie die Massen Aluminium, Kupfer und Silber, die von der molaren Elektrizitätsmenge 1 *F* theoretisch abgeschieden werden können!

$$m_1 : m_2 = \frac{M_1}{z_1} : \frac{M_2}{z_2}$$

▶ **Zweites *Faraday*sches Gesetz:**
Bei gleichen Elektrizitätsmengen stehen die umgesetzten Massen m_1 und m_2 verschiedener Stoffe im selben Verhältnis wie die jeweiligen Quotienten aus molarer Masse *M* und Wertigkeit z der betreffenden Ionen:

$$m_1 : m_2 = \frac{M_1}{z_1} : \frac{M_2}{z_2}$$

***Faraday*sche Konstante**

Die Gesamtladung eines Mols einfach geladener oder einwertiger Ionen ergibt sich als Produkt aus der Elementarladung

$e = 1{,}6021 \cdot 10^{-19}\ \mathrm{A \cdot s}$

und der *Loschmidt*schen Konstanten

$N_L = 6{,}0225 \cdot 10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}$ zu

$e \cdot N_L = 9{,}65 \cdot 10^4\ \mathrm{A \cdot s \cdot mol^{-1}}$. ②

▶ **Das Produkt aus der Elementarladung e und der *Loschmidt*schen Konstanten N_L ist die *Faraday*sche Konstante *F*.**

$F = e \cdot N_L$

$F = 9{,}65 \cdot 10^4\ \mathrm{A \cdot s \cdot mol^{-1}}$

F ist die molare Elektrizitätsmenge. $1\ \mathrm{mol} \cdot F = 9{,}65 \cdot 10^4\ \mathrm{A \cdot s}$ ist die Elektrizitätsmenge, die für die Umsetzung von 1 mol einwertiger Ionen erforderlich ist.
Der Zahlenwert von *F* ist damit der Proportionalitätsfaktor zwischen Elektrizitätsmenge und umgesetzter Menge an einwertigen Ionen. Für einwertige Ionen gilt daher:

$I \cdot t = F \cdot n$

Liegt 1 mol mehrfach geladener Ionen vor, so ist ein Mehrfaches der Elektrizitätsmenge $1\ \mathrm{mol} \cdot F$ für dessen Umsetzung erforderlich. Eine Menge mehrwertiger Ionen *n* der Ladung z entspricht bezüglich der Ladungsmenge der z-fachen Menge einwertiger Ionen. In die Berechnung muß daher die Äquivalentmenge $n_{\ddot{A}}$ einbezogen werden:

$n_{\ddot{A}} = z \cdot n$

Damit gilt allgemein für ein- und mehrwertige Ionen: ③

$I \cdot t = F \cdot n_{\ddot{A}}$ beziehungsweise

$I \cdot t = F \cdot n \cdot z$

Aus der Beziehung zwischen Stoffmenge n, Masse m und molarer Masse M

$$n = \frac{m}{M}$$

ergibt sich für die Umsetzung eines Stoffes an den Elektroden

$$I \cdot t = F \cdot \frac{m}{M} \cdot z$$

Daraus folgt eine allgemeine Gleichung für elektrochemische Berechnungen:

$$\frac{m}{M} = \frac{I \cdot t}{F \cdot z}$$

Für die Masse m der theoretisch abgeschiedenen Stoffe gilt: ①

$$m = \frac{I \cdot t \cdot M}{F \cdot z}$$

Schmelzflußelektrolyse zur technischen Herstellung von Aluminium

26

Verschiedene Metalle können durch Elektrolyse entsprechender wäßriger Salzlösungen hergestellt werden. Bei unedlen Metallen, wie Natrium, Magnesium und Aluminium, ist dieser Weg im allgemeinen nicht möglich, weil diese Metalle unedler als Wasserstoff sind. Bei der Elektrolyse solcher Salzlösungen wird an Stelle des Metalls Wasserstoff katodisch abgeschieden. So läßt sich Aluminium nicht durch Elektrolyse seiner wäßrigen Salzlösungen herstellen. Die Elektrolyse wird daher in der Schmelze durchgeführt. Das Verfahren heißt **Schmelzflußelektrolyse** des Aluminiumoxids. ② ③

Für die Schmelzflußelektrolyse zur technischen Herstellung von Aluminium wird reines Aluminiumoxid benötigt. Reines Aluminiumoxid ist in der Natur selten zu finden, es kann aber aus dem Mineral Bauxit erzeugt werden. Bauxit enthält neben 50 M% Aluminiumoxid auch noch Eisenoxid und Siliziumdioxid. Die störenden Beimengungen werden durch chemische Aufbereitungsverfahren abgetrennt. Die Deutsche Demokratische Republik importiert Bauxit aus der Ungarischen Volksrepublik und der Sozialistischen Föderativen Republik Jugoslawien. ④ ⑤

Reines Aluminiumoxid Al_2O_3 schmilzt bei 2045 °C und ist deshalb als Elektrolyt ungeeignet. In der Technik hat sich ein Gemisch aus dem Mineral Kryolith $Na_3[AlF_6]$ (Trinatriumhexafluoroaluminat) und Aluminiumoxid als günstig erwiesen. Geschmolzener Kryolith hat eine gute elektrische Leitfähigkeit, eine hinreichende Löslichkeit für Aluminiumoxid und ermöglicht eine Arbeitstemperatur bei der Schmelzflußelektrolyse von 950 °C. Die Zusammensetzung der Schmelze beträgt 80 ··· 85 M% Kryolith und 20 ··· 15 M% Aluminiumoxid.

▶ **Reines Aluminiumoxid hat eine Schmelztemperatur von 2045 °C. Durch die Verwendung eines Gemisches von Kryolith und Aluminiumoxid wird die Schmelzflußelektrolyse bei wesentlich niedrigeren Temperaturen ermöglicht.**

① Berechnen Sie die Elektrizitätsmenge, die für die Abscheidung von 1 g Silber und 1 g Kupfer erforderlich ist!

② Nennen Sie Beispiele für Metalle, die durch Elektrolyse wäßriger Salzlösungen hergestellt werden!

③ Begründen Sie die elektrische Leitfähigkeit von Salzschmelzen!

④ Wie können Aluminiumverbindungen von Eisenverbindungen getrennt werden?

⑤ Nennen Sie weitere Lagerstätten von Bauxit!

Die Elektrolyse wird in eisernen Wannen durchgeführt, deren Wände mit Kohle ausgekleidet sind. Diese Kohleauskleidung ist gleichzeitig die Katode, sie wird durch den Elektrolyten nicht angegriffen und hält auch der hohen Arbeitstemperatur stand. Die Anoden bestehen ebenfalls aus Kohle und müssen ständig nachgestellt und von Zeit zu Zeit erneuert werden (Abb. 24). Durch die Wanne fließen Ströme mit einer Stromstärke von $I = 10 \cdots 100$ kA bei einer Spannung von $U = 6$ V. Auf Grund des Badwiderstands wird die Elektroenergie zum Teil in Wärmeenergie umgewandelt. Dadurch schmilzt der Elektrolyt. Durch den Stromfluß wird das Aluminiumoxid zersetzt und muß ständig nachgeliefert werden. An den Elektroden laufen folgende Reaktionen ab:

Katode:

$$2\,Al^{3+} + 6\,e^- \longrightarrow 2\,Al$$

Anode:

$$3\,O^{2-} + 2\,C \longrightarrow CO + CO_2 + 6\,e^-$$

Das Aluminium scheidet sich wegen seiner größeren Dichte gegenüber der Elektrolytschmelze auf dem Boden der Wanne ab und wird alle $2 \cdots 3$ Tage in Vakuumgefäße abgesaugt und zu Barren vergossen. Das so gewonnene Aluminium ist von hoher Reinheit ($99{,}5 \cdots 99{,}8$ M% Aluminium).

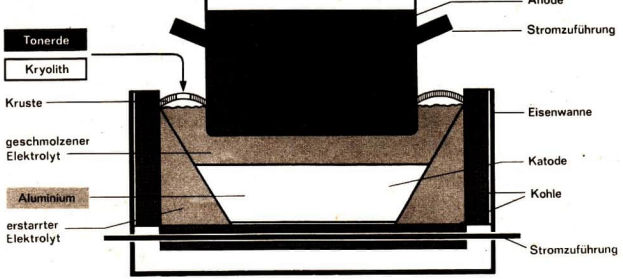


Abb. 24 Schmelzflußelektrolyse von Aluminiumoxid zur Herstellung von Aluminium

Bei der Schmelzflußelektrolyse des Aluminiumoxids läuft eine störende Nebenreaktion ab, die die Ausbeute des Aluminiums verringert. Das abgeschiedene Aluminium löst sich in sehr geringer Menge in der Schmelze, gelangt dadurch an die Kohleanode und reagiert dort mit dem gebildeten Kohlendioxid:

$$2\,Al + 3\,CO_2 \longrightarrow Al_2O_3 + 3\,CO$$

Dadurch tritt auch Kohlenmonoxid im Anodengas auf. Durch diese Nebenreaktion ist die tatsächlich abgeschiedene Masse Aluminium geringer als nach den Berechnungen mit Hilfe der *Faraday*schen Gesetze. Der Quotient aus tatsächlich abgeschiedener Masse und theoretisch berechneter Masse wird als Stromausbeute η bezeichnet.

$$\eta = \frac{m_{ges}}{m_{ber}}$$

▶ **Aluminium wird technisch durch Schmelzflußelektrolyse aus Aluminiumoxid hergestellt. Elektrolyt ist ein Gemisch aus Aluminiumoxid und Kryolith.**

In der Deutschen Demokratischen Republik wird Aluminium vor allem im VEB Chemiekombinat Bitterfeld durch Schmelzflußelektrolyse von Aluminiumoxid hergestellt. Da die Aluminiumerzeugung einen hohen Bedarf an Elektroenergie erfordert, ist diesem Betrieb ein Braunkohlengroßkraftwerk angeschlossen. Die Aluminiumproduktion einer Elektrolysezelle läßt sich mit Hilfe der *Faraday*schen Gesetze berechnen.

■ Wie groß ist die tägliche Aluminiumproduktion einer Zelle, wenn mit einem Strom von $I = 100$ kA bei einer Stromausbeute von $\eta = 80\,\%$ gearbeitet wird?

Meßgrößen:

Stromstärke I in kA	Zeit t in h	molare Masse M in g · mol^{-1}	Stromausbeute η in %	*Faraday*sche Konstante F in A · s · mol^{-1}
100	24	27	80	$9{,}65 \cdot 10^4$

Auswertung:

$$m_{Al} = \frac{I \cdot t \cdot M \cdot \eta}{z \cdot F}$$

$$m_{Al} = \frac{100\ \text{kA} \cdot 24\ \text{h} \cdot 3600\ \text{s} \cdot \text{h}^{-1} \cdot 27\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 0{,}8}{3 \cdot 9{,}65 \cdot 10^4\ \text{A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$$m_{Al} = 644\ \text{kg}$$

Ergebnis:

Bei einer Stromstärke von $I = 100$ kA wird in einer Zelle mit einem Wirkungsgrad von $\eta = 80\,\%$ in einer Zeit von $t = 24$ h eine Masse von $m_{Al} = 644$ kg Aluminium abgeschieden. ①

① Berechnen Sie den Energiebedarf für die Erzeugung von 1 kg Aluminium bei einer Badspannung von 6 V!

② Vergleichen Sie mit Hilfe von Tabellen die elektrische Leitfähigkeit von Metallen und wäßrigen Lösungen der entsprechenden Metallsalze! Begründen Sie die unterschiedliche elektrische Leitfähigkeit!

③ Beschreiben Sie die elektrischen Leitungsvorgänge an einer Silberelektrode!

Potentialbildung an Elektroden 27

Die Elektroden in der Elektrochemie setzen sich aus einer metallischen Phase und einer Lösungsphase zusammen. An einer Kupferelektrode ist der Kupferstab die metallische Phase. Das Metallgitter des Kupfers enthält Kupfer-Ionen und die dazugehörigen freibeweglichen Elektronen. Die Lösungsphase einer Kupferelektrode besteht aus einer Kupfer(II)-Salzlösung, die hydratisierte Kupfer(II)-Ionen enthält. ②
In einer Kupferelektrode befinden sich Kupfer(II)-Ionen sowohl in der metallischen Phase als auch in der Lösungsphase. Diese Elektrode wird als Kupfer/Kupfer-Ionen-Elektrode bezeichnet und durch folgende Symbole dargestellt:

Cu/Cu^{2+}

Der Schrägstrich bedeutet die Phasengrenze.
Elektroden dieser Art werden als **Metall/Metall-Ionen-Elektroden** bezeichnet. ③

▶ **Eine Metall/Metall-Ionen-Elektrode besteht aus einem Metall und einer Elektrolytlösung. Beide Phasen enthalten die gleichen Metall-Ionen.**

Zwischen dem Metall und der Elektrolytlösung liegt die Phasengrenze, an der sich die Eigenschaften sprunghaft ändern. In einer Metall/Metall-Ionen-Elektrode sind die enthaltenen Metall-Ionen in beiden Phasen unterschiedlich fest gebunden, so daß es an der Phasengrenzfläche zu einem Übergang dieser Ionen kommt. Mit dem Übergang von Metall-Ionen ist ein Ladungsübergang verbunden. Gehen Metall-Ionen aus der metallischen Phase unter Zurücklassen der zugehörigen Elektronen in die Lösungsphase über, so wird dadurch die metallische Phase gegenüber der Lösungsphase negativ aufgeladen. Der einseitige Übergang von Ladungsträgern vom Metall in die Lösung führt zwangsläufig zu einem Überschuß an Elektronen in der einen Phase und zu einem Überschuß an Kationen in der anderen Phase. An der Phasengrenze findet damit ein Vorgang der Ladungstrennung statt. Beide Phasen werden durch den Übergang von Ladungsträgern entgegengesetzt aufgeladen.
Wegen der elektrischen Anziehung der Ladungsträger verteilen sich die Ladungen nicht gleichmäßig auf das Volumen der Phasen, sondern verbleiben in der Nähe der Phasengrenze. Sie bilden dort eine Ladungsdoppelschicht. Durch die elektrische Anziehung entgegengesetzt geladener Teilchen kommt außerdem der einseitige Übergang von Ladungsträgern zum Stillstand, an der Phasengrenze stellt sich ein Gleichgewicht ein. Dieses Gleichgewicht ist dadurch gekennzeichnet, daß in gleichen Zeiten im Mittel gleich viel Metall-Ionen in beiden Richtungen durch die Phasengrenze hindurchtreten.

Bei einer Metall/Metall-Ionen-Elektrode wird der Übergang von Metall-Ionen aus der metallischen Phase in die Lösungsphase einschließlich der dort stattfindenden Hydratisierung als **Elektrodenreaktion** bezeichnet. Das gilt auch für die Abspaltung von Wassermolekülen von den hydratisierten Metall-Ionen und für den Übergang der Metall-Ionen aus der Lösungsphase in die metallische Phase. Für die Kupfer/Kupferionen-Elektrode lautet diese Elektrodenreaktion:

$$\underset{\text{Metall}}{Cu^{2+}} \xrightleftharpoons[\text{Phasenübergang}]{} \underset{\text{Lösung}}{Cu^{2+}}$$

Der einseitige Übergang von Metall-Ionen an der Phasengrenze bis zur Einstellung des Gleichgewichts führt zur Ausbildung eines **elektrischen Potentials** zwischen metallischer Phase und Lösungsphase (Abb. 25). Dieses Potential zwischen beiden Phasen wird als **Elektrodenpotential** E bezeichnet. Das Elektrodenpotential ist ein Ausdruck für die Lage des Gleichgewichts an der Phasengrenzfläche. Das Elektrodenpotential hängt bei Metall/Metall-Ionen-Elektroden von der Art des Metalls, von der Konzentration der Metall-Ionen in der Elektrolytlösung und von der Temperatur ab. Die negativ aufgeladenen Ladungsträger in der metallischen Phase auf der einen Seite und die hydratisierten Metall-Ionen auf der anderen Seite der Phasengrenze bilden zusammen die **elektrochemische Doppelschicht.** ① ② ③ ④

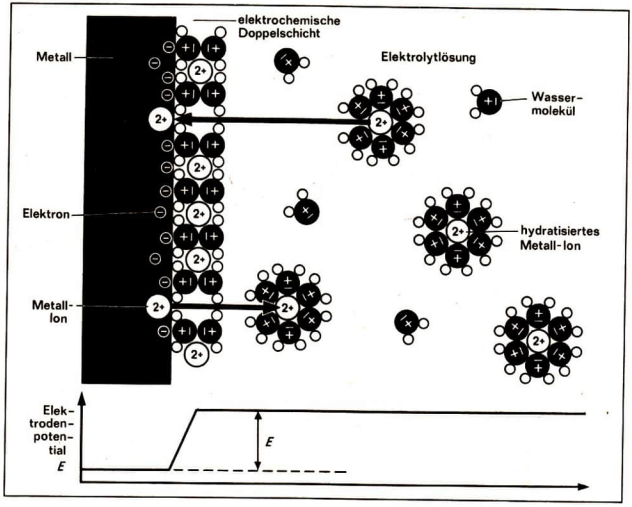


Abb. 25 An der Phasengrenze Metall/Elektrolytlösung einer Metall/Metall-Ionen-Elektrode entsteht eine elektrochemische Doppelschicht.

① Beschreiben Sie die Potentialbildung an einer Metall/Metall-Ionen-Elektrode!

② Diskutieren Sie die Ladungsverteilung in der elektrochemischen Doppelschicht!

③ Vergleichen Sie den Aufbau der elektrochemischen Doppelschicht mit der Ladungsverteilung im elektrischen Kondensator!

④ Stellen Sie Gemeinsamkeiten und Unterschiede für das chemische Gleichgewicht allgemein und für das elektrochemische Gleichgewicht an einer Metall/Metall-Ionen-Elektrode zusammen!

▶ **An einer Metall/Metall-Ionen-Elektrode erfolgt bis zur Einstellung eines Gleichgewichts ein einseitiger Übertritt von Ladungsträgern. Dadurch entsteht ein Elektrodenpotential.**
In der Nähe der Phasengrenze bilden Elektronen in der metallischen Phase und hydratisierte Metall-Ionen in der Lösungsphase die elektrochemische Doppelschicht.

Standardpotentiale 28

Das Elektrodenpotential einer einzelnen Elektrode ist nicht meßbar, weil für eine Spannungsmessung stets zwei Elektroden benötigt werden. Durch die Kombination von zwei Elektroden entsteht eine **galvanische Zelle.** Die Spannung dieser Zelle, die **Zellspannung,** kann gemessen werden. Enthält die Zelle eine Bezugselektrode, so kann die Spannung der anderen Elektrode gegen die Bezugselektrode gemessen werden. Bezugselektroden haben ein reproduzierbares und über längere Zeit konstantes Potential.
Auf Vorschlag von *Walter Nernst* wurde das Elektrodenpotential der **Normalwasserstoffelektrode** als Bezugselektrode festgelegt. Elektrodenpotentiale sind von der Konzentration der entsprechenden Ionen in der Elektrolytlösung abhängig. Die Normalwasserstoffelektrode besteht aus einem Platinblech, das in eine 1 m Salzsäure eintaucht und von Wasserstoff umspült wird (Abb. 26). Zur Erhöhung des Ladungsaustausches an der Phasengrenze wird die Oberfläche des Platinbleches durch eine poröse

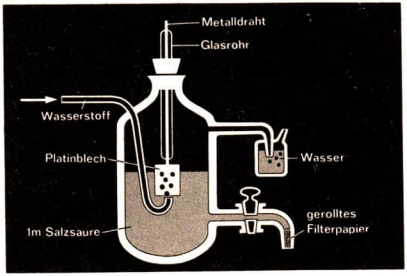


Abb. 26 Die Normalwasserstoffelektrode wird als Bezugselektrode benutzt.

Abscheidung von Platin vergrößert. Bei der Wasserstoffelektrode wird Wasserstoff an der Platinoberfläche absorbiert. An der Elektrode stellt sich folgendes Gleichgewicht ein:

$H_2 \rightleftarrows 2\,H^+ + 2\,e^-$

Für das Potential der Normalwasserstoffelektrode wurde folgende Größe festgelegt:

$E^\circ_{H_2/H^+} = 0{,}00\ V$

▶ **Zum Vergleich der Elektrodenpotentiale verschiedener Metall/Metall-Ionen-Elektroden wird die Normalwasserstoffelektrode als Bezugselektrode herangezogen.**

Zur Messung wird die Normalwasserstoffelektrode mit anderen Elektroden kombiniert. Für die galvanische Zelle aus der Normalwasserstoffelektrode und der Kupfer/Kupfer(II)-Ionen-Elektrode sind folgende Symbole eingeführt:

$Cu/Cu^{2+}\ //\ H^+/H_2(Pt)$

Die beiden Schrägstriche zwischen den Elektroden deuten die Phasengrenze zwischen den Lösungen beider Elektroden an.

▶ **Die Kombination von zwei Elektroden wird als galvanische Zelle bezeichnet.**

Bei stromloser Messung der Spannung einer Kupfer/Kupfer(II)-Ionen-Elektrode gegen die Normalwasserstoffelektrode als Bezugselektrode ergibt sich:

$E^\circ_{Cu/Cu^{2+}} = +\ 0{,}34\ V$

Da die Elektrodenpotentiale von der Temperatur und der Konzentration der betreffenden Ionen abhängen, sind zum Vergleich mit anderen Elektroden Standardbedingungen festgelegt worden. Unter diesen Bedingungen ergibt sich für die betreffende Elektrode das Standardpotential. Das Standardpotential einer Metall/Metall-Ionen-Elektrode ist das Potential, das bei einer Temperatur von $\vartheta = 25\ °C$ und in einer 1 m Lösung des Elektrolyten ermittelt wird. ①

▶ **Elektrodenpotentiale, die für eine 1 m Lösung des Elektrolyten bei einer Temperatur von 25 °C bestimmt wurden, sind Standardpotentiale.**

Elektrochemische Spannungsreihe 29

18 ▼ Ein blanker Eisennagel wird in eine Kupfer(II)-sulfatlösung getaucht.

19 ▼ Ein Stück Silberdraht wird in eine Kupfer(II)-sulfatlösung gebracht.

Die Differenz der Potentiale von zwei Elektroden einer galvanischen Zelle ist die Zellspannung, die stromlos mit Hilfe der **Poggendorffschen Kompensationsschaltung** (Abb. 27) oder mit Röhren- beziehungsweise Transistor-Spannungsmessern ermittelt werden kann. Die Anordnung der Elektroden nach der Reihenfolge ihrer Standardpotentiale führt zur **elektrochemischen Spannungsreihe der Metalle** (Tab. 11). ②

▶ **In der elektrochemischen Spannungsreihe der Metalle sind die Metalle nach steigenden Standardpotentialen der zugehörigen Elektroden geordnet.**

① Wodurch kann das Potential einer Elektrode verändert werden?

② An welcher Stelle stehen in der elektrochemischen Spannungsreihe die Leichtmetalle, Gebrauchsmetalle und Edelmetalle?

③ Welche Zellspannung hat ein galvanisches Element, das aus einer Standard-Silber- und einer Standard-Zink-Elektrode besteht?

Tabelle 11 Elektrochemische Spannungsreihe der Metalle

Metall/Metall-Ionen-Elektrode	Standardpotential in V	Metall/Metall-Ionen-Elektrode	Standardpotential in V
Li/Li^+	— 3,01	Cd/Cd^{2+}	— 0,40
K/K^+	— 2,92	Ni/Ni^{2+}	— 0,23
Ca/Ca^{2+}	— 2,84	Sn/Sn^{2+}	— 0,14
Na/Na^+	— 2,71	Pb/Pb^{2+}	— 0,13
Mg/Mg^{2+}	— 2,38	$H_2/2\,H^+$	± 0,000
Al/Al^{3+}	— 1,66	Cu/Cu^{2+}	+ 0,34
Zn/Zn^{2+}	— 0,76	Ag/Ag^+	+ 0,80
Cr/Cr^{3+}	— 0,56	Hg/Hg^{2+}	+ 0,80
Fe/Fe^{2+}	— 0,44	Au/Au^{3+}	+ 1,42

Die Stellung zweier Metall/Metall-Ionen-Elektroden in der elektrochemischen Spannungsreihe läßt Schlüsse auf die Eigenschaften der entsprechenden galvanischen Zelle zu. Aus der Stellung der Metall/Metall-Ionen-Elektroden können auch Voraussagen über den Ablauf von Redoxreaktionen in wäßrigen Lösungen getroffen werden. ③
So können zum Beispiel die Veränderungen in einer Kupfer(II)-Salzlösung erklärt werden (Experiment 18):
Das Standardpotential der Eisen/Eisen(II)-Ionen-Elektrode beträgt

$E^\circ = -0{,}44$ V, das der Kupfer/Kupfer(II)-Ionen-Elektrode

$E^\circ = +0{,}34$ V.

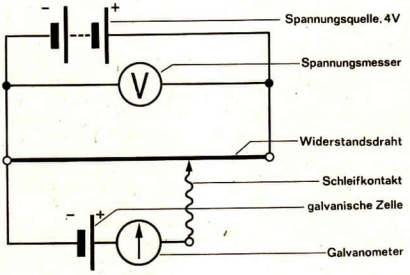


Abb. 27 Die *Poggendorff*sche Kompensationsschaltung dient zur stromlosen Messung der Potentialdifferenz einer galvanischen Zelle. Die Elektrode mit dem negativeren Elektrodenpotential ist jeweils der Minuspol.

Das bedeutet, daß beim Eisen der Zustand der Ionen, beim Kupfer der metallische Zustand begünstigt ist (Abb. 28). ① ②
Deshalb läuft die Redoxreaktion

$$Fe + Cu^{2+} \longrightarrow Cu + Fe^{2+}$$

ab, bei der Eisen in Lösung geht und Kupfer abgeschieden wird.
Aus der elektrochemischen Spannungsreihe ergibt sich auch, daß eine Redoxreaktion zwischen Kupfer(II)-sulfatlösung und metallischem Silber ausbleiben muß, weil das Standardpotential der Silber/Silber-Ionen-Elektrode positiver als das Standardpotential der Kupfer/Kupfer(II)-Ionen-Elektrode ist (Experiment 19).
Die elektrochemische Spannungsreihe ermöglicht Angaben über den Ablauf von Redoxreaktionen, bei denen ein Metall mit der Lösung eines anderen Metallsalzes reagiert. Diese Redoxreaktionen laufen immer dann ab, wenn das Element mit dem niedrigeren Standardpotential als Metall und das Element mit höherem Standardpotential als Metallsalz vorliegt. Diese Erkenntnis läßt sich verallgemeinern: Am Anfang der elektrochemischen Spannungsreihe stehen Elektroden, deren Metalle starke Reduktionsmittel, deren Metallsalze aber nur schwache Oxydationsmittel sind. Am Ende der elektrochemischen Spannungsreihe stehen Elektroden, deren Metalle nur schwache Reduktionsmittel, deren Metallsalze aber starke Oxydationsmittel sind. Ausnahmen beruhen auf Hemmungserscheinungen. Die Reihenfolge der Elektroden in der elektrochemischen Spannungsreihe läßt jedoch nicht unmittelbare Schlüsse für Redoxreaktionen bei höheren Temperaturen zu, weil die Elektrodenpotentiale der einzelnen Metall/Metall-Ionen-Elektroden unterschiedlich stark temperaturabhängig sind.
In gleicher Weise wie die Metall/Metall-Ionen-Elektroden gibt es auch die Nichtmetall/Nichtmetall-Ionen-Elektroden. Zur Einstellung des Gleichgewichts wird wie bei der Normalwasserstoffelektrode ein Platinblech benötigt, das die Elektronen der Elektrodenreaktion zu- oder ableitet. Aus der elektrochemischen Spannungsreihe der Nichtmetalle (Tab. 12) ist ersichtlich, daß die Fluorelektrode das stärkste Oxydationsmittel darstellt.

▶ **Elektrodenreaktionen sind chemische Reaktionen, bei denen ein Übergang von Ladungsträgern zwischen zwei Phasen stattfindet.**

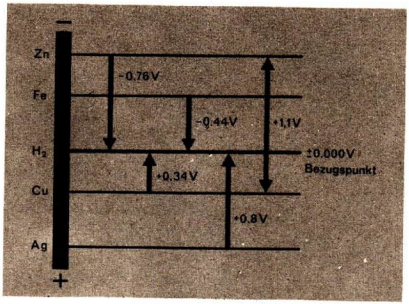


Abb. 28 Die Standardpotentiale der Metall/Metall-Ionen-Elektroden in der elektrochemischen Spannungsreihe beziehen sich auf die Normalwasserstoffelektrode als Bezugselektrode.

① Stellen Sie die Reaktionsgleichung in Ionenschreibweise für die Redoxreaktion zwischen Eisen und Kupfer(II)-sulfatlösung auf!

② Begründen Sie aus der Stellung der betreffenden Metalle in der elektrochemischen Spannungsreihe, ob Magnesium, Kupfer, Zink, Eisen und Silber mit verdünnten anorganischen Säuren unter Wasserstoffentwicklung reagieren!

Tabelle 12 Elektrochemische Spannungsreihe der Nichtmetalle

Elektrode	Standardpotential in V	Elektrode	Standardpotential in V
$(Pt)S/S^{2-}$	− 0,51	$(Pt)Br_2/Br^-$	+ 1,07
$(Pt)O_2/O^{2-}$	+ 0,40	$(Pt)Cl_2/Cl^-$	+ 1,36
$(Pt)J_2/J^-$	+ 0,54	$(Pt)F_2/F^-$	+ 2,85

Aufbau galvanischer Zellen 30

Aus der elektrochemischen Spannungsreihe ergeben sich verschiedene Möglichkeiten, geeignete Metall/Metall-Ionen-Elektroden zu einer galvanischen Zelle zu kombinieren. Eine der am längsten bekannten, praktisch aber unbedeutenden galvanischen Zellen ist die **Kupfer-Zink-Zelle.**

$(-)\ Zn/Zn^{2+}//Cu^{2+}/Cu(+)$

Die Trennung der beiden Elektrolytlösungen in der Kupfer-Zink-Zelle voneinander erfolgt durch einen **Stromschlüssel** (Abb. 29). Der Stromschlüssel ist mit konzentrierter Kaliumnitratlösung gefüllt. Kaliumnitratlösung reagiert nicht mit der Kupfer(II)-sulfat- und Zinksulfatlösung, sie stellt den elektrischen Kontakt zwischen beiden Lösungen her und verhindert die Vermischung der Lösungen. Die Lösungen können auch durch eine poröse Trennwand in elektrischen Kontakt gebracht werden, die das unmittelbare Vermischen der Elektrolytlösungen verhindert. Die beiden Elektrolyt-

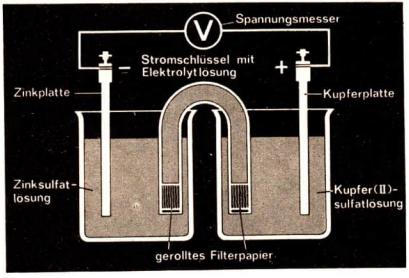


Abb. 29 In der Kupfer-Zink-Zelle wird chemische Energie in elektrische Energie umgewandelt.

lösungen der Kupfer-Zink-Zelle dürfen einander nicht vermischen, sonst würden die Kupfer(II)-Ionen an die Zinkplatte gelangen und zu Kupfer entladen, ohne daß die chemische Energie in elektrische Energie nutzbar umgewandelt wird. Die Zinkplatte würde nach kurzer Zeit mit abgeschiedenem Kupfer bedeckt sein. Die Zinkelektrode hätte dann ein völlig anderes, nicht definierbares Potential. ①

Die ungefähre Zellspannung ΔE der Kupfer-Zink-Zelle läßt sich mit Hilfe der elektrochemischen Spannungsreihe berechnen: ②

$$\Delta E = E^{\circ}_{Cu/Cu^{2+}} - E^{\circ}_{Zn/Zn^{2+}}$$

$$\Delta E = +\,0{,}34\ V - (-\,0{,}76\ V)$$

$$\Delta E = +\,1{,}1\ V$$

In der Kupfer-Zink-Zelle wird chemische Energie in elektrische umgewandelt. Die Kupfer-Zink-Zelle kann daher als elektrochemische Spannungsquelle genutzt werden. Die Zinkelektrode hat in der Kupfer-Zink-Zelle ein negativeres Elektrodenpotential als die Kupferelektrode. An der Zinkelektrode geht deshalb Zink in Lösung, an der Kupferelektrode wird Kupfer abgeschieden. Die Reaktionen an den Elektroden lassen sich zu einer **Zellreaktion** zusammenfassen.

$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2\,e^-$ Elektrodenreaktionen

$Cu^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Cu$

$Cu^{2+} + Zn \longrightarrow Zn^{2+} + Cu$ Zellreaktion

▶ **Galvanische Zellen sind elektrochemische Spannungsquellen. Durch den Ablauf der Zellreaktion wird in der galvanischen Zelle chemische Energie in elektrische Energie umgewandelt.** ③ ④

* Primärelemente 31

20

▼ Zerlegen Sie eine Monozelle!

Galvanische Zellen, die speziell zur Stromlieferung dienen, werden als **galvanische Elemente** bezeichnet. Die Möglichkeit, durch den freiwilligen Ablauf einer chemischen Reaktion elektrische Energie zu erzeugen, wird in den **Primärelementen** genutzt. Nach Ablauf der Zellreaktion ist das Primärelement verbraucht und kann durch äußere Stromzufuhr nicht wieder in den Ausgangszustand zurückversetzt werden, daher können Primärelemente nicht wieder aufgeladen werden.

Ein bekanntes Primärelement ist das *Leclanché*-Element (Abb. 30), dessen Prinzip zum Beispiel in der **Monozelle** angewendet wird. Bei der Monozelle handelt es sich um eine einzelne galvanische Zelle. Batterien enthalten mehrere im allgemeinen in Reihe geschaltete einzelne Zellen (Flachbatterien drei Zellen). Die Spannung der Batterien ist bei Reihenschaltung gleich dem Produkt aus der Spannung der Zelle und der Anzahl der Zellen. ⑤

Im *Leclanché*-Element liegt eine Spannung von etwa 1,5 V vor.

Im *Leclanché*-Element laufen an den Elektroden folgende Reaktionen ab:

An der Zinkelektrode geht Zink in Lösung. Dadurch wird der Zinkbecher negativ aufgeladen. Der Elektrolyt in der Monozelle besteht aus 10 ··· 20 M%iger Ammoniumchloridlösung, die mit Gelatine und einem geeigneten Füllstoff (Sägespäne, Mehl) zu

① Welche Aufgabe hat der Stromschlüssel in der Kupfer-Zink-Zelle?

② Begründen Sie, weshalb die Zinkelektrode in der Kupfer-Zink-Zelle negativ aufgeladen wird!

③ Stellen Sie die Reaktionsgleichung für die Zellreaktion in der Silber-Zink-Zelle auf!

④ Nennen Sie weitere Kombinationsmöglichkeiten von Metallelektroden zu galvanischen Zellen!

⑤ Wodurch unterscheidet sich eine galvanische Zelle von einer Batterie?

⑥ Warum sind Trockenelemente nur begrenzt lagerfähig?

⑦ Begründen Sie, warum Trockenelemente vor dem Gebrauch nicht aufgeladen werden!

⑧ Erläutern Sie die Gesamtreaktion des *Leclanché*-Elements als Redoxreaktion!

einer Paste verdickt ist (Trockenelement). Dadurch kann das Element in jeder Lage verwendet werden. In diesem Elektrolyten werden die entstehenden Zink-Ionen in einer Folgereaktion zu Komplex-Ionen gebunden (↗ S. 136).

Elektrodenreaktion: $Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2\,e^-$

Folgereaktion: $Zn^{2+} + 4\,NH_3 \longrightarrow [Zn(NH_3)_4]^{2+}$

An der Graphitelektrode werden Wasserstoff-Ionen entladen. Der Wasserstoff würde auf der Graphitoberfläche angereichert werden, eine isolierende Gasschicht bilden und die weitere Entladung hemmen. Um das zu vermeiden, wird er mit Mangan(IV)-oxid zu Wasser oxydiert. Deshalb ist der Graphitstab von einem Gemisch aus Graphit und Mangan(IV)-oxid umgeben. Durch den Graphitzusatz wird gleichzeitig eine Vergrößerung der Elektrodenoberfläche erreicht. Die Reaktionen an der positiven Elektrode können durch folgende Gleichungen wiedergegeben werden: ⑥ ⑦ ⑧

Elektrodenreaktion: $2\,H^+ + 2\,e^- \longrightarrow H_2$

Folgereaktion: $H_2 + 2\,MnO_2 \longrightarrow Mn_2O_3 + H_2O$

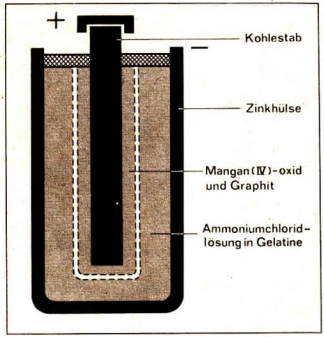


Abb. 30 Das *Leclanché*-Element gehört zu den Trockenelementen.

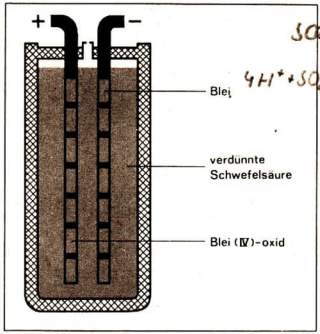
* Sekundärelemente 32

Aufbau des Bleisammlers

Im Gegensatz zu Primärelementen ist die Zellreaktion eines **Sekundärelements** umkehrbar. Nach der Entladung wird durch Elektrolyse der Ausgangszustand des Sekundärelements praktisch wiederhergestellt. ①
Breite technische Anwendung finden heute der Bleiakkumulator und der Nickel-Kadmium-Akkumulator. Für den praktischen Gebrauch ist die Spannung einer Zelle meist zu gering, deshalb sind mehrere Zellen in Reihe geschaltet. Diese Kombination wird als Akkumulatorenbatterie oder als Sammler bezeichnet. ②
An einen Akkumulator werden folgende Anforderungen gestellt: Er darf weder bei der Energieentnahme noch bei der Energiezufuhr in nennenswertem Umfang gasförmige Reaktionsprodukte entwickeln. Die Ausgangsstoffe und Reaktionsprodukte der Elektrodenreaktion müssen im Elektrolyt schwerlöslich sein.
In einem Glas-, Hartgummi- oder Plastgehäuse eines **Bleisammlers** sind zwei Bleielektroden angeordnet, die in eine 20 ··· 30 M%ige Schwefelsäurelösung ($\varrho = 1{,}15 \cdots 1{,}22\ g \cdot cm^{-3}$) eintauchen (Abb. 31). Sobald die Bleielektroden mit der Schwefelsäurelösung in Berührung kommen, löst sich etwas Blei auf, bis die Elektrolytlösung mit Bleisulfat gesättigt ist. Diese Sättigungskonzentration ist sehr gering, da Bleisulfat schwerlöslich ist. Beide Bleielektroden sind zunächst an der Oberfläche von gleicher Beschaffenheit, daher ist zwischen ihnen auch keine Spannung meßbar. Bei der technischen Herstellung der Elektroden wird zwischen Gitterplatten aus einer Blei-Antimon-Legierung Bleischwamm beziehungsweise Blei(IV)-oxid-Paste eingepreßt. ③

Elektrochemische Reaktionen im Bleisammler

Beim **Laden** des Bleisammlers wird an der Katode metallisches Blei abgeschieden. An der Anode dagegen werden Blei(II)-Verbindungen zu Blei(IV)-Verbindungen oxydiert, die sich unter Hydrolyse als Blei(IV)-oxid an der Anode abscheiden:



$SO_4^{2-} + Pb \rightarrow \overset{+2}{Pb}SO_4 + 2e^-$

$4H^+ + SO_4^{2-} + \overset{+4}{Pb} + 2e^- \rightarrow \overset{+2}{Pb}SO_4 + 2H_2O$

Abb. 31 Die Elektroden eines Bleisammlers bestehen aus Blei und Blei(IV)-oxid.

① Worin besteht der Unterschied zwischen Primär- und Sekundärelementen?

② Informieren Sie sich über Einsatzmöglichkeiten für Akkumulatoren!

③ Vergleichen Sie den Aufbau der Kupfer-Zink-Zelle und des Bleisammlers miteinander!

④ Stellen Sie die Reaktionsgleichung für die Zellreaktion beim Laden des Bleisammlers auf!

⑤ Wie kann der Ladungszustand eines Bleisammlers überprüft werden?

Minusplatte: $PbSO_4 + 2\,e^- \longrightarrow Pb + SO_4^{2-}$

Plusplatte: $PbSO_4 + 2\,H_2O \longrightarrow PbO_2 + 4\,H^+ + SO_4^{2-} + 2\,e^-$

Damit ist der Ausgangszustand für die Stromentnahme hergestellt, der Bleisammler ist geladen. Durch die Elektrolyse wird die chemische Zusammensetzung der Oberfläche der beiden Bleiplatten verändert, es entsteht eine galvanische Zelle. ④
Die Elektrodenreaktionen beim **Entladen** können mit Hilfe der Oxydationszahlen durch folgende Reaktionsgleichung wiedergegeben werden:

Minuspol (Bleiplatte): $\overset{\pm 0}{Pb} + SO_4^{2-} \longrightarrow \overset{+2}{PbSO_4} + 2\,e^-$

Pluspol [Blei(IV)-oxidplatte]: $\overset{+4}{PbO_2} + 4\,H^+ + 2\,e^- + SO_4^{2-} \longrightarrow \overset{+2}{PbSO_4} + 2\,H_2O$

Die Entladungsreaktion besteht im wesentlichen in der Reduktion des Blei(IV)-oxids und der Oxydation des Bleis. Auch im Bleisammler ist die Zellreaktion eine Redoxreaktion. Lade- und Entladevorgang lassen sich zusammenfassend als Gesamtreaktion formulieren:

$$\overset{+2}{2\,PbSO_4} + 2\,H_2O \underset{\text{Entladen}}{\overset{\text{Laden}}{\rightleftharpoons}} 2\,H_2SO_4 + \overset{\pm 0}{Pb} + \overset{+4}{PbO_2}$$

Bei der Entladung entsteht am Pluspol Wasser, dadurch wird die Konzentration der Schwefelsäure verringert. Das ist für die Praxis von Nutzen, weil dadurch mit Hilfe eines Aräometers die Dichte der Schwefelsäure bestimmt und damit der Ladungszustand des Bleisammlers ermittelt werden kann. Der Bleisammler hat eine Zellspannung von etwa 2 V. ⑤
Der Wirkungsgrad des Bleisammlers ist das Verhältnis von abgegebener zu aufgenommener Energie. Beide Energiemengen lassen sich in Wattstunden messen (Abb. 32). Zur Ermittlung der Energiebilanz wird sowohl beim Laden wie beim Entladen die Stromstärke konstant gehalten und mit der Zellspannung sowie mit der benötigten Zeit zum Laden und Entladen multipliziert. Die Ladung ist beendet, wenn die Spannung merklich ansteigt und in der Zelle eine kräftige Gasentwicklung auftritt. Am Minuspol entsteht Wasserstoff, am Pluspol Sauerstoff. Durch diese Reaktion und durch Verdunstung geht Wasser verloren, dagegen keine Schwefelsäure. Deshalb muß in gewissen Zeitabständen der Flüssigkeitsstand der einzelnen Zellen kontrolliert und gegebenenfalls destilliertes Wasser nachgefüllt werden. Die Oberkante der Bleiplatten soll 1 cm unter dem Flüssigkeitsspiegel liegen.
Ein Bleisammler ist nur wenige Jahre gebrauchsfähig. Durch längeres Stehen des Akkumulators, besonders im entladenen Zustand, neigt das gebildete Bleisulfat an den

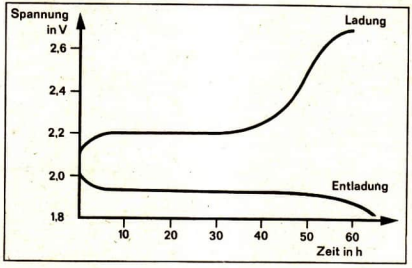


Abb. 32 Die Umwandlung von chemischer Energie in elektrische Energie in einer Bleizelle ist umkehrbar.

Bleiplatten zu Kornvergrößerungen. Es läßt sich dadurch schwerer reduzieren und oxydieren, die Umkehrbarkeit der elektrochemischen Reaktionen wird verringert und damit die Ladefähigkeit des Akkumulators eingeschränkt. Deshalb soll ein Bleisammler auch bei Nichtgebrauch etwa alle vier Wochen nachgeladen werden. Die Energiekapazität eines Sammlers (in Wh) ist von der Ladekapazität zu unterscheiden (in Ah). In der Praxis wird meist die Ladekapazität angegeben. Ihr kann gleichzeitig die höchst zulässige Stromstärke für Dauerentladung entnommen werden, deren Zahlenwert beträgt 10% des Kapazitätswertes.

Andere Sammlertypen

Neben dem Bleisammler haben besonders die Nickel-Kadmium- und die Nickel-Eisen-Zelle zunehmend an Bedeutung gewonnen. Diese Zellen enthalten als Elektrolyt eine Kaliumhydroxidlösung. Die Zellspannung beträgt etwa 1,3 V.
Die Elektrodenreaktion der Nickel-Eisen-Zelle kann durch folgende Gesamtreaktion angegeben werden:

$$\overset{+2}{Fe(OH)_2} + 2\,\overset{+2}{Ni(OH)_2} \underset{\text{Entladen}}{\overset{\text{Laden}}{\rightleftharpoons}} \overset{\pm 0}{Fe} + 2\,\overset{+3}{Ni(OH)_3}$$

Der Vorteil dieser Zelle besteht in der höheren Lebensdauer bei einer geringeren Empfindlichkeit gegen mechanische Erschütterungen. Der Wirkungsgrad ist allerdings kleiner als beim Bleisammler.
Technische Bedeutung haben ferner die Silber-Zink-Zelle und die Silber-Kadmium-Zelle mit basischem Elektrolyt erlangt. In der Silber-Zink-Zelle mit einer Zellspannung von etwa 1,5 V läuft folgende Elektrodenreaktion ab:

$$Ag_2O_2 + 2\,Zn + H_2O \underset{\text{Entladen}}{\overset{\text{Laden}}{\rightleftharpoons}} 2\,Ag + ZnO + Zn(OH)_2$$

Der Vorteil dieser Zelle besteht in einem günstigeren Verhältnis zwischen Energiespeicherung und Masse gegenüber anderen Zellen. In der technischen Erprobung befinden sich Brennstoffzellen, bei denen durch die Oxydation flüssiger oder gasförmiger Brennstoffe chemische Energie in elektrische Energie umgewandelt wird.

① Warum ist die Korrosionsbeständigkeit eines Metalls vom Anteil an Verunreinigungen abhängig?

② Welches Material wird für das Vernieten zweier Zinkplatten verwendet?

Elektrochemische Korrosion 33

Korrosionserscheinungen

Es gibt elektrochemische Reaktionen, die der Volkswirtschaft großen Schaden zufügen; das sind Redoxreaktionen, die zur Zerstörung von metallischen Werkstoffen von der Oberfläche her führen. Diese Vorgänge werden als **Korrosionen** bezeichnet. Maschinen, Fahrzeuge, Werkzeuge und andere Erzeugnisse aus Metall werden bei ungenügender Pflege allmählich zerstört, sie korrodieren.
Nach Schätzungen wird mehr als ein Viertel der jährlichen Produktion an Metallen durch Korrosion zerstört. Deshalb sind alle Bestrebungen, die der Verminderung von Korrosionsschäden dienen, von großer volkswirtschaftlicher Bedeutung. Besonders großer Schaden entsteht durch das Rosten des Eisens. Aber auch bei anderen Metallen treten Korrosionserscheinungen auf. Patina und Grünspan an Kupfer-, Messing- und Bronzeerzeugnissen, das Beschlagen von Aluminium, das Schwarzanlaufen des Silbers sind weitere Beispiele für die Korrosion.

▶ **Korrosion ist die von der Oberfläche ausgehende unerwünschte Zerstörung von Metallen und Metallegierungen durch elektrochemische Reaktionen mit Stoffen der Umgebung.**

Korrosion durch Bildung von Lokalelementen

21 ▼ Die Oberflächen eines Zink- und eines Eisenbleches sind sorgfältig zu reinigen. Dann werden beide Bleche elektrisch leitend oben verbunden und mit dem unteren Teil in eine Natriumchloridlösung getaucht. Nach einigen Tagen sind die Metalle auf Korrosionserscheinungen zu untersuchen.

22 ▼ In zwei Halbmikrogasentwickler wird auf je 0,5 g reines Zink reine 2 n Salzsäure getropft. Zu einer der beiden Proben sind 5 Tropfen 2 n Kupfer(II)-sulfatlösung hinzuzufügen. Die entstehenden Gasvolumen in gleichen Zeiten sind zu vergleichen.

Jedes Metall ist auf Grund seines Vorkommens, seiner Herstellung und seiner Verarbeitung mehr oder weniger durch Fremdmetalle verunreinigt. So enthält technisches Zink oft geringe Verunreinigungen an Kupfer. Diese Verunreinigungen führen an der Zinkoberfläche zur Bildung von **Lokalelementen.** ① ②
Auf Grund der Luftfeuchtigkeit und des Kohlendioxidanteils der Luft, eventuell durch Regen oder Spritzwasser, bildet sich auf der Zinkoberfläche eine Elektrolytlösung. Dadurch können sich Elektrodenpotentiale zwischen den beiden Metallen Zink und Kupfer ausbilden (Abb. 33). Zink ist dabei die Anode, da es nach der Stellung in der Spannungsreihe ein negativeres Standardpotential als Kupfer hat. An der Kupferelektrode, die die Katode der Mikrozelle darstellt, findet die Reduktion von Wasserstoffionen zu Wasser statt. Wasserstoff-Ionen entstehen durch Dissoziation der Kohlensäure. Beide Elektroden sind kurzgeschlossen. Im Verlauf der Auflösung des Zinks bilden sich

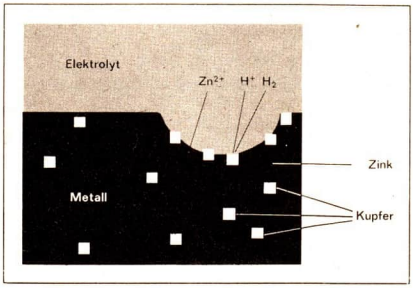


Abb. 33 Durch Verunreinigung im Zink entsteht an der Metalloberfläche ein Lokalelement.

ständig Zink-Ionen, während die Kupferelektroden erhalten bleiben. Durch anodische Auflösung des Zinks wird die Oberfläche des Metalls abgetragen und dadurch weiteres Kupfer freigelegt, so daß die Auflösung des Zinks immer weiter fortschreitet.
Als Katode kann außer dem Kupfer auch Eisen wirken, das ebenfalls ein positiveres Potential als Zink hat (Experimente 21 und 22). ①

▶ **Lokalelemente entstehen, wenn unedle Metalle durch edlere Metalle verunreinigt sind und sich durch den Einfluß von Wasser und Kohlendioxid auf der Metalloberfläche eine Elektrolytlösung bildet.**

Korrosion bei vernickeltem oder verzinntem Stahlblech

Korrosionserscheinungen treten auch auf, wenn metallische Überzüge beschädigt werden. Wird zum Beispiel die Nickelschicht auf Stahlteilen verletzt und bildet sich durch den Einfluß der Luftfeuchtigkeit eine Elektrolytlösung, die beide Metalle benetzt, so entsteht ein Lokalelement (Abb. 34).
Da das Elektrodenpotential der Eisenelektrode negativer als das Potential der Nickelelektrode ist, wird Eisen aufgelöst. Die Funktion des Nickelüberzugs, das darunter

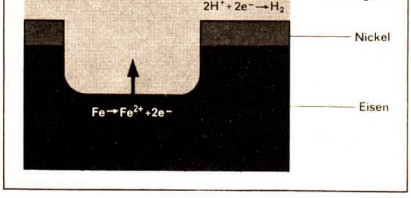


Abb. 34 Beschädigungen an Nickelüberzügen auf Stahl führen zur Bildung eines Lokalelements.

① Geben Sie die Reaktionsgleichung für die Zellreaktion im Experiment 21 an!

② Warum ist verzinktes Stahlblech korrosionsbeständiger als verzinntes Stahlblech?

③ Warum rostet Eisen, während an reinem Zink oder reinem Aluminium praktisch keine fortschreitenden Korrosionserscheinungen zu beobachten sind?

liegende Metall zu schützen, ist durch die Beschädigung für diesen Bereich der Metalloberfläche aufgehoben.
Ähnliche Erscheinungen treten auch an verzinntem Stahlblech, dem Weißblech, auf. In beiden Fällen ist eine relativ rasche Ausbreitung von Rost zu beobachten. Dabei wird die Schutzschicht allmählich von der Schadensstelle aus fortschreitend abgehoben.

Korrosion bei verzinktem Stahlblech

Wird der Zinküberzug eines verzinkten Stahlbleches verletzt, so kommt es ebenfalls zur Ausbildung eines Lokalelements. Hierbei ist das Elektrodenpotential der Eisenelektrode positiver als das Elektrodenpotential der schützenden Deckschicht. Zink wird aufgelöst, an der Eisenelektrode scheidet sich Wasserstoff ab. Unter günstigen Umständen können sogar Zink-Ionen, die durch anodische Auflösung von der Zinkelektrode her in die Lösung gelangen, an der Eisenelektrode entladen werden; die Schadensstelle „verheilt" wieder, allerdings nur mit einer sehr dünnen und porösen Zinkschicht. Bei Verletzungen des Zinküberzugs auf Stahlblech kommt es daher nicht sofort zu Korrosionserscheinungen. Selbst bei starker Beschädigung des Zinküberzugs schreitet die Korrosion nur sehr langsam fort. ②

Rosten des Eisens

Neben Verunreinigungen der Metalloberfläche durch Fremdmetalle werden Korrosionserscheinungen auch durch Sauerstoff der Luft hervorgerufen. Beim **Rosten des Eisens** wird im wesentlichen durch den Einfluß des Sauerstoffs Eisenoxid gebildet. Das Eisen kommt in der Natur in den Erzlagerstätten vorwiegend in Form von Eisenoxiden vor. Die Reduktion dieser Oxide zum Metall erfordert einen beachtlichen Energieaufwand. Die Korrosion des Eisens verläuft unter Energieabgabe. Diese Reaktion tritt ein, wenn Sauerstoff an die Metalloberfläche gelangen kann. ③
Der Mechanismus der Korrosion des Eisens ist sehr kompliziert. An dieser Stelle soll eine vereinfachte modellmäßige Deutung dieses Korrosionsvorgangs gegeben werden: An einem Wassertropfen auf einem Eisenblech können mehrere chemische Reaktionen ablaufen (Abb. 35). Die Randschicht eines Wassertropfens auf Eisen enthält mehr Sauerstoff gelöst als das Innere des Tropfens. Daher wird in der Randzone zwischen Eisen und Wasser zunächst die Sauerstoffadsorptionsschicht verstärkt, es entsteht Eisen(II)-oxid.

$$2\,Fe + O_2 \longrightarrow 2\,FeO$$

Das gebildete Eisen(II)-oxid hat gegenüber dem reinen Eisen ein positiveres Elektrodenpotential. Deshalb bildet das Eisen(II)-oxid die Katode. Am Boden enthält der Wasser-

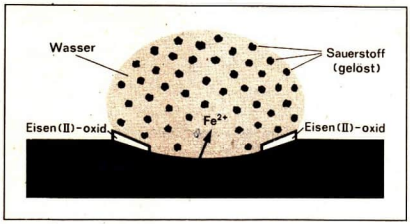


Abb. 35 An der Oberfläche des Eisens entstehen durch den Einfluß des Sauerstoffs Korrosionelemente.

tropfen weniger Sauerstoff gelöst, daher wird dieser Bereich zur Anode, an der die Auflösung des Eisens stattfindet.

$Fe \rightleftarrows Fe^{2+} + 2\,e^-$

In der Folgereaktion reagieren jeweils die Eisen(II)-Ionen mit den Hydroxid-Ionen des Wassers und bilden Eisen(II)-hydroxid.

$Fe^{2+} + 2\,OH^- \rightleftarrows Fe(OH)_2$

Das Löslichkeitsprodukt des Eisen(II)-hydroxids wird überschritten. Eisen(II)-hydroxid scheidet sich als Niederschlag vorwiegend an der Randzone des Wassertropfens ab und wird dort durch Sauerstoff weiter oxydiert:

$4\,Fe(OH)_2 + O_2 \longrightarrow 2\,H_2O + 2\,Fe_2O_3 \cdot H_2O$

Der gebildete Rost ist ein anfangs gelbbrauner, später rotbrauner lockerer poröser Stoff. Dadurch schreitet die weitere Korrosion des Eisens relativ rasch fort.

▶ **Die Korrosion des Eisens ist eine Folge von chemischen Reaktionen. Die Korrosion des Eisens ist nur bei Zutritt von Sauerstoff zur Metalloberfläche möglich.**

Korrosionsschutz 34

Möglichkeiten des Korrosionsschutzes

In der Deutschen Demokratischen Republik werden die jährlichen Verluste durch Korrosion auf etwa eine Milliarde Mark geschätzt. Es ist daher dringend notwendig, durch Korrosionsschutz die Verluste von Metallerzeugnissen zu verringern. Die Methoden zur Verhinderung oder Verminderung der Korrosion sind unterschiedlich je nach dem Verwendungszweck, der Art des Metalls und den äußeren Bedingungen, denen das Metallerzeugnis beim Gebrauch unterliegt. Da die Korrosion eine Reaktion ist, die von der Oberfläche her abläuft, ist es naheliegend, die Oberfläche der Metalle mit einer Korrosionsschutzschicht zu versehen, die diese Reaktion unterbindet. Die Schutzschichten können dieser Anforderung nur genügen, wenn sie fest auf der Metalloberfläche haften, nicht porös sind und selbst korrosionsbeständig sind. Die Verfahren zum Aufbringen der Schutzschichten sollen einfach sein und keinen zu großen ökonomischen Aufwand erfordern.

① Warum muß Eisen vor dem Anstrich gründlich entrostet und trocken sein?

② Nennen Sie Metalle, die als Überzug für Eisen geeignet sind!

③ Warum sind Chromüberzüge besonders für den Korrosionsschutz geeignet?

④ Diskutieren Sie die Vor- und Nachteile des Korrosionsschutzes durch Schutzanoden!

Korrosionsschutz durch Anstrichstoffe

Anstrichstoffe stellen die billigste Oberflächenbehandlung und den einfachsten Korrosionsschutz dar. Maschinen, Stahlkonstruktionen und Brücken werden ebenso wie Gegenstände des täglichen Bedarfs zum Schutz gegen das Rosten des Eisens mit Farb- oder Lackanstrichen versehen. Besonders wirksam sind Anstriche, die Bleiverbindungen enthalten. Zur Bildung eines möglichst dauerhaft wirksamen Korrosionsschutzes muß die Oberfläche des Metalls vor dem Aufbringen des Anstriches trocken und oxidfrei sein. ①
Die wirksamste Methode zur Entfernung von Rostschichten ist das Sandstrahlverfahren. Bei diesem Verfahren werden feine Sandkörner mittels Preßluft gegen die Oberfläche des Metalls geblasen. Dadurch lassen sich die locker sitzenden Rostschichten schnell und gründlich von der Metalloberfläche entfernen. Das Auftragen des Schutzanstriches muß sofort nach der Entfernung des Oxids erfolgen. Da Anstriche eine gewisse Porösität haben, werden nacheinander mehrere Anstriche aufgebracht.

Korrosionsschutz durch metallische Überzüge

Metallische Überzüge lassen sich auf das Grundmetall durch Eintauchen in Metallschmelzen, durch Aufdampfen, durch Elektrolyse und durch Spritzen aufbringen. In den meisten Fällen werden dünne Schutzschichten angewendet. Bei der Festlegung der Schichtdicke entsprechend dem Verwendungszweck ist zu beachten, daß dünne Schichten unvermeidlich Poren enthalten und daß ein dünner Überzug leicht beschädigt werden kann. Die Art des Überzugsmetalls hängt vom Verwendungszweck und vom jeweiligen Grundmetall ab. ②
Auf Eisen wird ein besonders wirksamer Korrosionsschutz durch Zink, Kadmium und Aluminium als Überzugsmetall erzielt.

Korrosionsschutz durch andere Überzüge

Viele Metalle überziehen sich mit einer Oxidschicht. Die Eigenschaften dieser Oxidschichten sind bestimmend für den Korrosionsschutz. Eisen zum Beispiel bildet eine nichtschützende Oxidschicht, den Rost. Andere Metalle dagegen, zum Beispiel Aluminium, Chrom und Nickel, bedecken sich an der Luft mit dünnen porenfreien Oxidschichten, die die Metalle vor weiterer Oxydation schützen. Zur Verbesserung des Korrosionsschutzes wird beim Aluminium die natürliche Oxidschicht auf der Oberfläche durch elektrolytische Oxydation verstärkt. Das Verfahren heißt **Aloxydierung.** Durch nachfolgende Färbung und Imprägnierung können noch vorhandene Poren geschlossen werden. ③

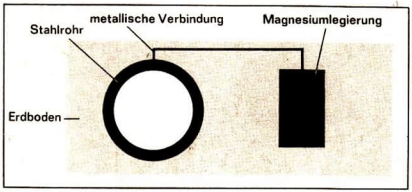


Abb. 36 Stahlteile können durch anodischen Schutz vor Korrosion bewahrt werden.

Auf einigen Metallen, zum Beispiel bei Zink, Kadmium, Aluminium und Eisen, lassen sich festhaftende Phosphatschichten erzeugen. Diese Schichten bieten aber nur einen zeitlich begrenzten Korrosionsschutz. Häufig werden diese Schutzschichten mit zusätzlichen Anstrichen versehen. Oft wird mit dem Korrosionsschutz auch eine Verbesserung der dekorativen Eigenschaften der betreffenden Gegenstände angestrebt.

Korrosionsschutz durch Schutzanoden

Eine besondere Art des Korrosionsschutzes, bei dem die Stellung des betreffenden Metalls in der elektrochemischen Spannungsreihe von Bedeutung ist, stellt der Korrosionsschutz durch Schutzanoden dar. Bei Tanklagern, Rohren und Schienen, die im Erdreich untergebracht sind, wird das korrosionsgefährdete Metall elektrisch leitend mit einem anderen Metall verbunden, das ein negativeres Standardpotential als Eisen besitzt. Die Bodenfeuchtigkeit bildet bei dieser Anordnung den Elektrolyten (Abb. 36). Als Anoden kommen Magnesiumlegierungen zur Anwendung. Die Anoden werden im Laufe der Zeit gelöst, sie korrodieren, während das zu schützende Eisen erhalten bleibt. Die Schutzanoden müssen in Abständen von einigen Jahren erneuert werden. Dieses Korrosionsschutzverfahren wird als außerordentlich wirtschaftlich eingeschätzt. ④ (↗ S. 109)

Wiederholung und Übung 35

1. Beschreiben Sie den Auflösungsvorgang eines Salzes in Wasser!
2. Nennen Sie die Ladungsträger in Metallen und Elektrolyten!
3. Beschreiben Sie die Elektrolyse des Kupfer(II)-chlorids als Redoxreaktion!
4. Welche Faktoren bestimmen das Standardpotential einer Metall/Metall-Ionen-Elektrode?
5. Wie kann stromlos die Potentialdifferenz einer galvanischen Zelle gemessen werden?
6. Erklären Sie, inwieweit durch den Ablauf einer chemischen Reaktion in einer galvanischen Zelle elektrische Energie gewonnen werden kann!
7. Was ist das Reduktionsmittel bei elektrochemischen Reaktionen?
8. Erläutern Sie Methoden zur Bestimmung des Ladungszustandes von Bleisammlern!
9. Stahlblech kann verzinkt oder verzinnt werden. Deuten Sie die möglichen Korrosionserscheinungen mit Hilfe der Stellung dieser Metalle in der elektrochemischen Spannungsreihe!
10. Warum rostet Eisen? Beschreiben Sie die Korrosionsvorgänge am Eisen!
11. Informieren Sie sich während Ihrer Tätigkeit in Industriebetrieben über die Möglichkeiten des Korrosionsschutzes!

Nebengruppenelemente im Periodensystem

Elektronenkonfiguration in den Atomen der Nebengruppenelemente 36

Aufbauprinzip für die Atome der chemischen Elemente

Die Elektronen in der Atomhülle von Atomen der verschiedenen chemischen Elemente unterscheiden sich vielfach durch den Energieinhalt voneinander. Elektronen mit geringem Abstand vom Atomkern haben einen kleineren Energieinhalt als solche Elektronen, die sich in größerem Abstand vom Atomkern in der Atomhülle befinden. In den Atomen sind die Elektronen nach steigendem Energieinhalt angeordnet. Dieses Prinzip heißt **Aufbauprinzip.**

Der unterschiedliche Energieinhalt der Elektronen wird durch **Energieniveauschemas** veranschaulicht. Aus dem Energieniveauschema geht hervor, daß die Bereiche des 1. und 2. sowie des 2. und 3. Energieniveaus aneinandergrenzen. Bei den folgenden Energiebereichen treten Überschneidungen auf. So liegt das 4*s*-Niveau unter dem 3*d*-Niveau (Abb. 37). Energetisch gleichwertige Orbitale, wie die fünf 3*d*-Orbitale, werden zunächst nacheinander mit fünf Elektronen einfach besetzt. Erst danach erfolgt die vollständige Besetzung der 3*d*-Orbitale durch fünf weitere Elektronen (Tab. 13, S. 113). ① ② ③ (↗ S. 113)

Zustandekommen der Nebengruppen im Periodensystem der Elemente

Aus dem Energieniveauschema für die Atomhülle der Atome geht hervor, daß mit Ausnahme der 1. Schale die Elektronen einer Schale verschiedenen Unterniveaus entsprechen können: Elektronen der *s*-Orbitale einer Schale haben den niedrigsten Energieinhalt, dann folgen die Elektronen der *p*-Orbitale und danach die Elektronen der *d*-Orbitale und der *f*-Orbitale. ④ (↗ S. 113)

In den Atomen von Kalium und Kalzium ist das 4*s*-Orbital mit einem beziehungsweise mit zwei Elektronen besetzt. Nach den Elementen Kalium und Kalzium folgen im Periodensystem 10 Elemente, die sich von den Elementen Kalium und Kalzium durch die Anordnung der Elektronen in der 3. Schale der Atomhülle unterscheiden. Bei den Atomen der Elemente mit den Kernladungszahlen 21 bis 30 sind in der 4. Schale nicht mehr Elektronen als in den Atomen des Hauptgruppenelements Kalzium enthalten, in den Atomen dieser Elemente werden die 3*d*-Orbitale nacheinander mit 10 Elektronen besetzt. Auch in den Atomen der Elemente mit den Kernladungszahlen 21 bis 30 sind die Elektronen in den Atomen nach steigendem Energieinhalt angeordnet, weil das Energieniveau der 3*d*-Orbitale zwischen dem Energieniveau des 4*s*-Orbitals und der 4*p*-Orbitale liegt.

Die Elemente mit den Kernladungszahlen 21 bis 30 sind **Nebengruppenelemente.** Auch auf die Hauptgruppenelemente Strontium, Barium und Radium folgen im Perio-

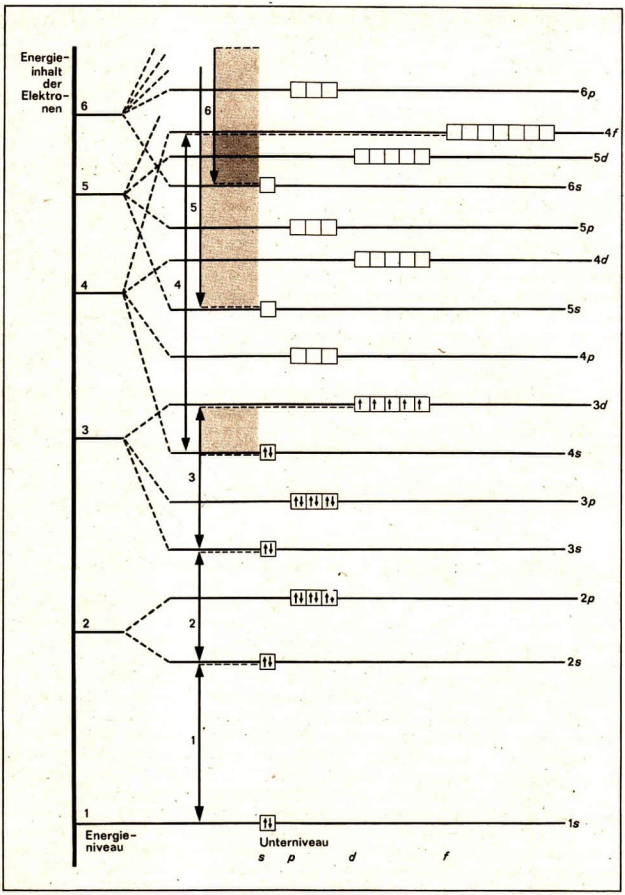


Abb. 37 Die Elektronenkonfiguration für das Manganatom ergibt sich aus der Reihenfolge der Energieniveaus im Energieniveauschema.

① Wie groß ist die maximale Anzahl der Elektronen in der 1. bis 4. Schale?

② Wieviel *s*-, *p*-, *d*- beziehungsweise *f*-Elektronen können in der 1. bis 4. Schale enthalten sein?

③ Geben Sie die Symbole für die Elektronenkonfiguration in den Atomen der Elemente Kohlenstoff, Stickstoff, Fluor, Aluminium und Schwefel an!

④ Welche Orbitale sind in den Atomen der Elemente mit den Kernladungszahlen 11 bis 20 besetzt?

densystem Nebengruppenelemente, deren Atome nach dem Aufbauprinzip auf der äußeren Schale zwei *s*-Elektronen und auf den nächstinneren Schalen eine unterschiedliche Anzahl von *d*-Elektronen beziehungsweise *f*-Elektronen enthalten.
Die Elektronenkonfiguration in den Atomen von Nebengruppenelementen ist in der Reihenfolge der Unterniveaus im Energieniveauschema begründet. Die Bereiche des 3. und 4. Energieniveaus sowie des 4., 5. und 6. Energieniveaus überdecken einander teilweise, so daß eine Besetzung von *d*-Orbitalen und *f*-Orbitalen zustande kommt.

Tabelle 13 Elektronenkonfiguration der Atome einiger Elemente nach dem Aufbauprinzip

Energieniveau / Elementsymbol	1	2		3			4
	1*s*	2*s*	2*p*	3*s*	3*p*	3*d*	4*s*
K	$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	$3p^6$	↑	↑
Ca	$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	$3p^6$		↑↓
Sc	$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	$3p^6$	↑	↑↓
Ti	$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	$3p^6$	↑ ↑	↑↓
V	$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	$3p^6$	↑ ↑ ↑	↑↓
Cr	$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	$3p^6$	↑ ↑ ↑ ↑	↑↓
Mn	$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	$3p^6$	↑ ↑ ↑ ↑ ↑	↑↓
Fe	$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	$3p^6$	↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑	↑↓
Co	$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	$3p^6$	↑↓ ↑↓ ↑ ↑ ↑	↑↓
Ni	$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	$3p^6$	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑	↑↓
Cu	$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	$3p^6$	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑	↑↓
Zn	$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	$3p^6$	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓

▶ **Die Atome der Nebengruppenelemente haben nach dem Aufbauprinzip auf der äußeren Schale zwei *s*-Elektronen. Die Atome unterscheiden sich in der Besetzung der *d*-Orbitale beziehungsweise der *f*-Orbitale der nächstinneren Schalen.** ①

✱ **Arten von Nebengruppenelementen**

Es gibt im Periodensystem der Elemente 60 Nebengruppenelemente. Sie werden nach der Elektronenkonfiguration der betreffenden Atome in Übergangselemente, Lanthanidenelemente und Aktinidenelemente unterteilt. Die Unterschiede zwischen den drei Arten von Nebengruppenelementen beruhen insbesondere in der Form der einzelnen Atomorbitale. ②

In den Atomen der **Übergangselemente** sind 3*d*-, 4*d*- oder 5*d*-Orbitale enthalten, die teilweise mit Elektronen besetzt sind. Die *d*-Orbitale stellen weit ausgedehnte Räume für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen dar, die über die Orbitale der Außenelektronen hinausreichen. Dadurch werden die Eigenschaften der Übergangselemente besonders von *d*-Elektronen in den Atomen bestimmt.

Die 4*f*-Orbitale in den Atomen der **Lanthanidenelemente** sind tief in die Atomhülle eingebettet und dadurch nach außen weitgehend abgeschirmt. Die Elektronen in den 4*f*-Orbitalen der Atome beeinflussen deshalb die chemischen Eigenschaften der Lanthanidenelemente nicht so wesentlich wie die *d*-Elektronen in Atomen der Übergangselemente. Die chemischen Eigenschaften der Lanthanidenelemente werden vielmehr von *s*- und *p*-Elektronen bestimmt. Die einzelnen Lanthanidenelemente haben daher nur geringe Unterschiede in den chemischen Eigenschaften. ③

Die 5*f*-Orbitale in den Atomen der **Aktinidenelemente** sind nicht so weitgehend abgeschirmt wie die 4*f*-Orbitale in Atomen der Lanthanidenelemente, andererseits aber stärker abgeschirmt als die *d*-Orbitale in den Atomen der Übergangselemente. Die Abstufung der Eigenschaften der Aktinidenelemente ist daher geringer als bei den chemischen Eigenschaften der Übergangselemente, aber größer als bei den Lanthanidenelementen.

Eigenschaften der Elemente und Elektronenkonfiguration der Atome 37

Valenzelektronen, Wertigkeit, Oxydationszahl

Die chemischen Eigenschaften der Hauptgruppenelemente werden von den *s*- und *p*-Außenelektronen in den Atomen bestimmt. Bei den Hauptgruppenelementen besteht ein direkter Zusammenhang zwischen der Anzahl abgegebener *s*- beziehungsweise *p*-Außenelektronen in den Atomen und der Wertigkeit der Hauptgruppenelemente gegenüber Wasserstoff und Sauerstoff sowie den höchstmöglichen Oxydationszahlen der Hauptgruppenelemente.

Die Außenelektronen in den Atomen der Hauptgruppenelemente werden als **Valenzelektronen** bezeichnet, weil die höchstmögliche Wertigkeit der Hauptgruppenelemente in den Verbindungen und damit die höchste Oxydationszahl der Hauptgruppenelemente von der Anzahl der Außenelektronen in den Atomen der Hauptgruppenelemente abhängt (Tab. 14). ④

① Geben Sie die Symbole für die Elektronenkonfiguration der Atome in den Elementen Silber und Kadmium an!

② Welche Form haben *s*- und *p*-Orbitale?

③ Welche Elektronenkonfiguration haben die Atome des Elements Europium?

④ Ermitteln Sie die Oxydationszahlen des Schwefels in Schwefelsäure und Schwefeltrioxid sowie die Oxydationszahl des Chlors in Perchlorsäure $HClO_4$!

⑤ Geben Sie die Symbole für die Elektronenkonfiguration in den Atomen mit folgenden Oxydationszahlen des Kupfers und Mangans an: $\overset{+1}{Cu}$; $\overset{+2}{Cu}$; $\overset{+2}{Mn}$; $\overset{+5}{Mn}$ und $\overset{+7}{Mn}$!

Tabelle 14 Zusammenhang zwischen der Stellung der Hauptgruppenelemente im Periodensystem, der Elektronenkonfiguration in den Atomen, der höchstmöglichen Wertigkeit der Hauptgruppenelemente gegenüber Sauerstoff und der höchstmöglichen Oxydationszahl der Hauptgruppenelemente

Nummer der Hauptgruppe	I	II	III	IV	V	VI	VII
Symbole für die Valenzelektronen in den Atomen	$3s^1$	$3s^2$	$3s^23p^1$	$3s^23p^2$	$3s^23p^3$	$3s^23p^4$	$3s^23p^5$
Höchstmögliche Wertigkeit der Elemente gegenüber Sauerstoff	I	II	III	IV	V	VI	VII
Höchstmögliche Oxydationszahl der Elemente	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7
Oxide der Elemente der 3. Periode	+1 Na_2O	+2 MgO	+3 Al_2O_3	+4 SiO_2	+5 P_2O_5	+6 SO_3	+7 Cl_2O_7

Bei den Nebengruppenelementen haben neben den *s*-Außenelektronen der Atome auch die *d*-Elektronen Einfluß auf die chemischen Eigenschaften. Der Unterschied im Energieniveau zwischen dem äußeren *s*-Orbital und den *d*-Orbitalen der nächstinneren Schalen ist gering. Deshalb wirken die *s*-Elektronen beziehungsweise *d*-Elektronen in den Atomen vieler Nebengruppenelemente als Valenzelektronen und bestimmen damit die Wertigkeit und die höchstmögliche Oxydationszahl der betreffenden Nebengruppenelemente. Dadurch treten aber in den Verbindungen bei diesen Nebengruppenelementen verschiedene Oxydationszahlen und unterschiedliche chemische Eigenschaften auf (Abb. 38, S. 117). ⑤

Tabelle 15 Zusammenhang zwischen der Stellung der Nebengruppenelemente im Periodensystem, der Elektronenkonfiguration in den Atomen, der höchstmöglichen Wertigkeit der Nebengruppenelemente gegenüber Sauerstoff und der höchstmöglichen Oxydationszahl der Nebengruppenelemente

Nummer der Nebengruppe	III	IV	V	VI	VII	I	II
Symbole für die Valenzelektronen in den Atomen	$3d^1 4s^2$	$3d^2 4s^2$	$3d^3 4s^2$	$3d^4 4s^2$	$3d^5 4s^2$	$4s^2$	$4s^2$
Höchstmögliche Wertigkeit der Elemente gegenüber Sauerstoff	III	IV	V	VI	VII	II	II
Höchstmögliche Oxydationszahl der Elemente	+ 3	+ 4	+ 5	+ 6	+ 7	+ 2	+ 2
Oxide der Elemente der 4. Periode (Übergangselemente)	+3 Sc_2O_3	+4 TiO_2	+5 V_2O_5	+6 CrO_3	+7 Mn_2O_7	+2 CuO	+2 ZnO

Die Atome der Elemente in einer Nebengruppe haben wie die Atome der Elemente in einer Hauptgruppe im allgemeinen die gleiche Anzahl von Valenzelektronen. Die maximale Anzahl der Valenzelektronen in den Atomen der Elemente einer Nebengruppe stimmt häufig mit der Gruppennummer der Nebengruppe überein (Tab. 15). Sind die *d*-Orbitale der nächstinneren Schale mit 10 Elektronen voll besetzt, dann beeinflussen nur die äußeren *s*-Elektronen als Valenzelektronen die chemischen Eigenschaften des betreffenden Elements. ① ②

▶ **Valenzelektronen sind solche Elektronen in den Atomen, von denen die chemischen Eigenschaften der betreffenden Elemente besonders abhängen. Die Valenzelektronen in den Atomen der Nebengruppenelemente sind *s*- beziehungsweise *d*-Elektronen. Sie können einzeln abgegeben werden und beeinflussen durch ihren geringen Unterschied im Energieinhalt den leichten Wechsel der Wertigkeit und der Oxydationszahl bei den betreffenden Elementen.**

✱ **Stabilität von einfach besetzten und doppelt besetzten Orbitalen**

In den Atomen einiger Nebengruppenelemente sind die Elektronen nicht nach steigendem Energieinhalt angeordnet. Die Anordnung von Elektronen nach dem Aufbauprinzip wird gelegentlich durch die besondere Stabilität von Elektronenkonfigurationen durchbrochen. Dabei sind die fünf *d*-Orbitale oder sieben *f*-Orbitale entweder einfach oder doppelt besetzt. Beispiele dafür sind die stabilsten Elektronenkonfigurationen des Chromatoms und des Kupferatoms (Tab. 16). Ein Elektron des 4*s*-Orbitals in den Atomen besetzt jeweils das 3*d*-Orbital.

① Bestimmen Sie die Oxydationszahlen der jeweiligen Elemente in folgenden Verbindungen: Mangan(IV)-oxid, Kaliumpermanganat $KMnO_4$, Kaliummanganat K_2MnO_4 und Mangan(II)-sulfat!

② Bestimmen Sie die Oxydationszahlen der jeweiligen Elemente in folgenden Verbindungen: Chlorwasserstoff, Schwefelsäure und Ammoniak!

Tabelle 16 Elektronenkonfiguration der Atome einiger Nebengruppenelemente

Elementsymbol	Elektronenkonfiguration der Atome im Grundzustand nach dem Aufbauprinzip	Stabilste Elektronenkonfiguration der Atome
Cr	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4 4s^2$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \mathbf{3d^5} 4s^1$
Mn	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$
Cu	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9 4s^2$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \mathbf{3d^{10}} 4s^1$
Zn	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$

Abgeschwächte Periodizität der Nebengruppenelemente in einer Periode

Die Unterschiede in den Eigenschaften der Nebengruppenelemente in einer Periode werden durch die Anzahl der Valenzelektronen bestimmt, die sich in den *s*-Orbitalen der äußeren Schale beziehungsweise in den *d*-Orbitalen der nächstinneren Schale

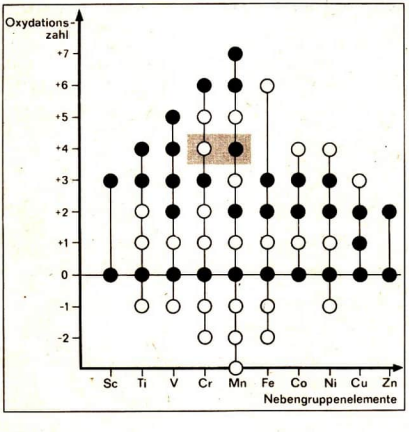


Abb. 38 In den Verbindungen von Nebengruppenelementen sind die Elemente in verschiedenen Oxydationszahlen enthalten. Die häufig vorkommenden Oxydationszahlen der Nebengruppenelemente sind durch schwarze Punkte hervorgehoben. Die Oxide der Elemente Chrom und Mangan mit den Oxydationszahlen im grauen Feld haben amphotere Eigenschaften.

befinden. Da die Eigenschaften eines Elements vor allem durch die Elektronen in der äußeren Schale beeinflußt werden, sind die Unterschiede in den physikalischen und chemischen Eigenschaften bei den Nebengruppenelementen einer Periode wesentlich geringer ausgeprägt als bei den Hauptgruppenelementen. So ist beim molaren Volumen der Nebengruppenelemente im festen Aggregatzustand eine stark abgeschwächte Periodizität festzustellen (Abb. 39). Bei den chemischen Eigenschaften tritt ebenfalls eine abgeschwächte Periodizität auf. Die Nebengruppenelemente der vierten bis achten Gruppe bilden Anionen. Die Eigenschaft, Kationen zu bilden, nimmt von links nach rechts im Periodensystem geringfügig ab. Das bedeutet, daß die basischen Eigenschaften abnehmen. Am stärksten sind die basischen Eigenschaften bei den Elementen in der ersten Nebengruppe ausgeprägt. Kupfer und Silber bilden keine einfachen Anionen. ① ②

▶ **Bei den Nebengruppenelementen in einer Periode tritt infolge der Elektronenkonfiguration in den Atomen eine wesentlich geringer ausgeprägte Periodizität der Eigenschaften als bei den Hauptgruppenelementen einer Periode auf.**

Typische und besondere Eigenschaften der Nebengruppenelemente

Bedingt durch die Besonderheiten in der Elektronenkonfiguration der Atome haben die Elemente der einzelnen Nebengruppen im Gegensatz zu den Hauptgruppenelementen viele Gemeinsamkeiten. Unabhängig von ihrer Stellung im Periodensystem

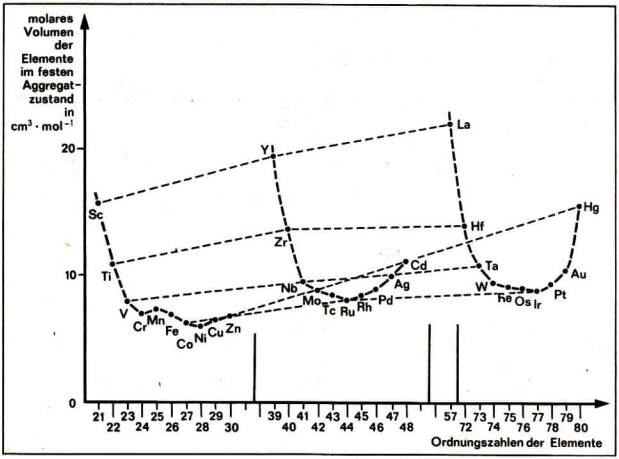


Abb. 39 Das molare Volumen der Elemente im festen Aggregatzustand ändert sich auch bei den Nebengruppenelementen periodisch.

① Wodurch werden die chemischen Eigenschaften der Elemente hauptsächlich bedingt?

② Nennen Sie Beispiele für die Periodizität physikalischer und chemischer Eigenschaften der Elemente in den Hauptgruppen!

③ Welcher Unterschied besteht in der Periodizität der Haupt- und Nebengruppen?

④ Welche Verbindungen von Nebengruppenelementen werden als Katalysatoren in der chemischen Industrie verwendet?

⑤ Vergleichen Sie die Änderung der Atomradien in der Periode vom Kalium zum Brom und vom Skandium zum Zink!

sind alle Nebengruppenelemente Metalle. Die meisten Metalle sind hart, hochschmelzend und hochsiedend. Viele Metalle haben eine hohe Dichte, leiten die Wärme und den elektrischen Strom gut. Sie bilden untereinander und mit anderen Metallen Legierungen. ③

Durch Abgabe der Valenzelektronen in den Atomen entstehen Kationen, in denen die Elemente die Oxydationszahlen +1 bis +8 haben. Die Übergänge zwischen den einzelnen Oxydationszahlen eines Nebengruppenelements sind leicht möglich. Mit dem Wechsel der Oxydationszahl der Nebengruppenelemente tritt häufig ein Wechsel der basischen und sauren Eigenschaften der Oxide auf. Die Nebengruppenelemente sind wegen des leichten Wechsels ihrer Oxydationszahlen als Katalysatoren besonders geeignet. ④

Die Kationen der Nebengruppenelemente haben sehr kleine Radien. Der kleine Atom- und Ionenradius der Nebengruppenelemente wird durch die höhere Kernladungszahl und den Einbau von Elektronen in die inneren Schalen bedingt. An der Oberfläche der Ionen treten daher besonders große elektrische Felddichten auf (Abb. 40). Die Ionen der Nebengruppenelemente ziehen andere Ionen oder Moleküle stark an. Die Nebengruppenelemente sind demzufolge gute Komplexbildner (↗ S. 131). ⑤

▶ **Alle Nebengruppenelemente sind Metalle. Die Oxide der Nebengruppenelemente reagieren basisch oder sind amphoter.**
In den Verbindungen haben die Nebengruppenelemente verschiedene Oxydationszahlen.

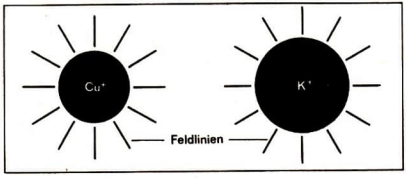


Abb. 40 Die elektrische Felddichte ist beim Kupfer(I)-Ion größer als beim Kalium-Ion.

Beziehungen zwischen Nebengruppenelementen und Hauptgruppenelementen

38

Zwischen den Eigenschaften der Hauptgruppenelemente und der Nebengruppenelemente bestehen sowohl Gemeinsamkeiten als auch Unterschiede. Die Gemeinsamkeiten beziehen sich insbesondere auf die Oxydationszahl der Elemente in Verbindungen. ①

Die Unterschiede zwischen Hauptgruppenelementen und Nebengruppenelementen sind in der achten Gruppe am stärksten. Zwischen den Eigenschaften der Edelgase und den Eigenschaften der Metalle der achten Nebengruppe gibt es keine Gemeinsamkeiten. Unterschiede bestehen auch zwischen den Elementen der ersten Hauptgruppe und der ersten Nebengruppe. In den Verbindungen können die Nebengruppenelemente und die Hauptgruppenelemente der ersten Gruppe mit der Oxydationszahl +1 enthalten sein, Kupfer kann aber in Verbindungen die Oxydationszahl +2 und Gold sogar +3 haben. Die Oxydationszahl +3 ist beim Gold die beständigste. Die Verbindungen der Elemente in der ersten Hauptgruppe unterscheiden sich von den Verbindungen der Elemente in der ersten Nebengruppe vor allem in den Eigenschaften. Das läßt sich durch den Atomradius und die Kernladungszahl der Elemente in der ersten Nebengruppe erklären. So wird das Valenzelektron wegen des größeren Kernabstandes beim Kaliumatom leichter als beim Kupferatom abgelöst. ② ③

Die Ähnlichkeiten zwischen Hauptgruppenelementen und Nebengruppenelementen sind bei den mittleren Gruppen im Periodensystem deutlich ausgeprägt. So haben die Oxide Siliziumdioxid, Germaniumdioxid, Titandioxid und Zirkondioxid gemeinsame Eigenschaften. Auch zwischen den Hauptgruppenelementen und den Nebengruppenelementen in der sechsten und siebenten Gruppe bestehen Gemeinsamkeiten. Chrom und Schwefel sowie Mangan und Chlor bilden beispielsweise analoge Verbindungen. Trotz gleicher Zusammensetzung unterscheiden sich diese Verbindungen in den Eigenschaften (Übersicht 10 und 11). ④

Übersicht 10 Vergleich zwischen Verbindungen von Chlor und Mangan

Chlorverbindungen	Eigenschaften	Manganverbindungen	Eigenschaften
Chlordioxid ClO_2	bei Zimmertemperatur gelbgrünes hochexplosives Gas	Mangan(IV)-oxid (Braunstein) MnO_2	braunschwarzer Stoff, sehr beständig
Dichlorheptoxid Cl_2O_7	ölige Flüssigkeit, explodiert leicht	Mangan(VII)-oxid Mn_2O_7	ölige, dunkle Flüssigkeit, explodiert leicht
Kaliumperchlorat $KClO_4$	stark lichtbrechendes Salz, farblos, geringe Löslichkeit in Wasser, starkes Oxydationsmittel	Kaliumpermanganat $KMnO_4$	violettschwarze Kristalle mit metallischem Glanz, Lösung violett, starkes Oxydationsmittel

① Welche Möglichkeiten gibt es, die Nebengruppen in das Periodensystem einzuordnen? Legen Sie Vor- und Nachteile dieser Möglichkeiten dar!

② Erläutern Sie das *Coulomb*sche Gesetz! Wie wirkt es sich auf die Ablösbarkeit der Valenzelektronen aus?

③ Die Standardpotentiale von Kupfer, Silber und Gold sind: +0,34 V, +0,80 V, +1,42 V; die von Kalium, Rubidium und Zäsium sind: −2,92 V, −2,93 V, −2,95 V. Erklären Sie damit die unterschiedlichen Reaktionen der Elemente mit Wasser!

④ Wie ändern sich mit der Gruppennummer die Ähnlichkeiten der Haupt- und Nebengruppenelemente?

Übersicht 11 Vergleich zwischen Verbindungen von Schwefel und Chrom

Schwefelverbindungen	Eigenschaften	Chromverbindungen	Eigenschaften
Schwefeltrioxid SO_3	bei Zimmertemperatur fester Stoff, niedrige Schmelztemperatur, farblos	Chrom(VI)-oxid CrO_3	bei Zimmertemperatur fester Stoff, niedrige Schmelztemperatur, starkes Oxydationsmittel, rot
Schwefelsäure H_2SO_4	ölige Flüssigkeit, farblos	Chromsäure H_2CrO_4	nur in wäßriger Lösung beständig, Lösung gelb
Kaliumsulfat K_2SO_4	löslich in Wasser, farblos	Kaliumchromat K_2CrO_4	löslich in Wasser, gelb, starkes Oxydationsmittel
Kaliumdisulfat $K_2S_2O_7$	entsteht durch Erhitzen von Kaliumhydrogensulfat, farblos	Kaliumdichromat $K_2Cr_2O_7$	entsteht beim Ansäuern von Kaliumchromatlösung, orange

▶ **Viele Unterschiede zwischen den Eigenschaften der betreffenden Nebengruppenelemente und Hauptgruppenelemente sind aus dem relativ kleinen Atomradius und der hohen Kernladungszahl der Nebengruppenelemente zu erklären.**

Korrespondierende Redoxpaare

Eine Oxydation ist immer mit einer Reduktion verbunden. Ein Oxydationsmittel (Ox) und das zugehörige Reduktionsmittel (Red) wird als **korrespondierendes Redoxpaar** bezeichnet.

▶ $\mathbf{Red} \rightleftarrows \mathbf{Ox} + \alpha\, e^-$

■
$$\overset{\pm 0}{Zn} \rightleftarrows \overset{+2}{Zn^{2+}} + 2\, e^-$$
$$\overset{\pm 0}{Cu} \rightleftarrows \overset{+2}{Cu^{2+}} + 2\, e^-$$
$$\overset{\pm 0}{Mg} \rightleftarrows \overset{+2}{Mg^{2+}} + 2\, e^-$$
$$2\,\overset{-1}{J^-} \rightleftarrows \overset{\pm 0}{J_2} + 2\, e^-$$

Da die Elektronen in wäßriger Lösung nicht frei existieren können, läuft eine Redoxreaktion nur dann ab, wenn zwei korrespondierende Redoxpaare miteinander kombiniert werden. Eine Redoxreaktion kann deshalb in der folgenden Weise formuliert werden:

▶
$$\mathbf{Red_1} \rightleftarrows \mathbf{Ox_1} + \alpha_1\, e^- \quad | \cdot \alpha_2$$
$$\mathbf{Ox_2} + \alpha_2\, e^- \rightleftarrows \mathbf{Red_2} \quad | \cdot \alpha_1$$
$$\alpha_2\, \mathbf{Red_1} + \alpha_1\, \mathbf{Ox_2} \rightleftarrows \alpha_2\, \mathbf{Ox_1} + \alpha_1\, \mathbf{Red_2}$$

■
$$\overset{\pm 0}{Zn} \rightleftarrows \overset{+2}{Zn^{2+}} + 2\, e^- \qquad \overset{+2}{Sn^{2+}} \rightleftarrows \overset{+4}{Sn^{4+}} + 2\, e^- \quad | \cdot 1$$
$$\overset{+2}{Cu^{2+}} + 2\, e^- \rightleftarrows \overset{\pm 0}{Cu} \qquad \overset{+3}{Fe^{3+}} + e^- \rightleftarrows \overset{+2}{Fe^{2+}} \quad | \cdot 2$$
$$\overset{\pm 0}{Zn} + \overset{+2}{Cu^{2+}} \rightleftarrows \overset{+2}{Zn^{2+}} + \overset{\pm 0}{Cu} \qquad \overset{+2}{Sn^{2+}} + 2\,\overset{+3}{Fe^{3+}} \rightleftarrows \overset{+4}{Sn^{4+}} + 2\,\overset{+2}{Fe^{2+}}$$

Bei vielen Redoxreaktionen findet eine Elektronenübertragung statt, und die Anzahl der abgegebenen Elektronen ist gleich der Anzahl der aufgenommenen Elektronen. ① ② ③

Redoxreaktionen von Chrom- und Manganverbindungen

23 ▼ Auf einer Magnesiarinne wird Chrom(III)-oxid mit einem Gemisch von wasserfreiem Natriumkarbonat und Kaliumnitrat geschmolzen.

24 ✶ Verdünnte Kaliumjodidlösung wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und danach tropfenweise mit Kaliumdichromatlösung versetzt.

25 ▼ **Vorsicht!** Zu einer siedenden Kaliumchromatlösung ist verdünnte Schwefelsäure und dann etwas Methanol zuzugeben.

26 ✶ Kaliumpermanganatlösung wird tropfenweise zu schwefliger Säure und zu Natriumsulfitlösung gegeben. Prüfen Sie vorher die schweflige Säure und die Natriumsulfitlösung mit Lackmuspapier!

① Bei folgenden Reaktionen sind die Oxydations- und Reduktionsmittel gesondert anzugeben:

$C + H_2O \longrightarrow CO + H_2$

$H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2\,HCl$

$Mg + H_2O \longrightarrow MgO + H_2$.

② Erklären Sie am Beispiel der Elektrolyse von Kupfer(II)-chloridlösung, welche der Elektroden als Oxydations- beziehungsweise als Reduktionsmittel wirkt!

③ Zerlegen Sie folgende Redoxreaktionen in ihre korrespondierenden Redoxpaare:

$H_2O + Zn \longrightarrow H_2 + ZnO$

$2\,HgO \longrightarrow 2\,Hg + O_2$

$2\,FeCl_3 + Fe \longrightarrow 3\,FeCl_2$!

④ Stellen Sie die Reaktionsgleichungen für die Redoxreaktionen mit Chrom- und Manganverbindungen in den Experimenten 23 bis 26 auf!

Bedingt durch den Aufbau der Atomhülle zeigen im allgemeinen die Nebengruppenelemente zwei typische Reaktionen: Redoxreaktionen und Komplexbildungsreaktionen (↗ S. 131).

Chrom und Mangan können in ihren Verbindungen verschiedene Oxydationszahlen einnehmen (Abb. 38, S. 117). Im Grundzustand haben die Atome der Elemente Chrom und Mangan nach dem Aufbauprinzip folgende Elektronenkonfiguration:

Chrom: $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,3d^4\,4s^2$

Mangan: $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,3d^5\,4s^2$

Aus dem Grundzustand der Atome entstehen durch Abgabe der energetisch dicht beieinander liegenden *s*- und *d*-Elektronen Ionen mit unterschiedlicher Ladung. Übergänge zwischen den einzelnen Oxydationszahlen sind deshalb bei Chrom- und Manganverbindungen leicht möglich.

Der *p*H-Wert der Lösung beziehungsweise der Schmelze hat auf den Wechsel der Oxydationszahlen einen Einfluß. In basischer Lösung oder Schmelze lassen sich die Chrom(III)-Verbindungen leicht zu Chrom(VI)-Verbindungen oxydieren. In Anwesenheit von Basen werden stabile Chromate gebildet (Experiment 23).

■ $\overset{+3}{Cr_2O_3} + 3\,\overset{+5}{KNO_3} + 2\,Na_2CO_3 \longrightarrow 2\,\overset{+6}{Na_2CrO_4} + 3\,\overset{+3}{KNO_2} + 2\,CO_2$

In sauren Lösungen sind die niedrigen Oxydationsstufen stabil (Experimente 24, 25 und 26).

Das Aufstellen der Reaktionsgleichung der entsprechenden Redoxreaktionen mit unterschiedlichen Faktoren wird erleichtert, wenn die korrespondierenden Redoxpaare gesondert dargestellt werden. Aus der Veränderung der Oxydationszahlen können die Faktoren der Reaktionsgleichung ermittelt werden. ④

▶ **Chrom- und Manganverbindungen werden insbesondere als Oxydationsmittel sowohl in der Technik als auch im Laboratorium verwendet. Die Stabilität der Verbindungen mit verschiedenen Oxydationszahlen der Elemente wird vom *p*H-Wert beeinflußt.**

Metallherstellung durch Redoxreaktionen 40

Reduktionsreaktionen

Von den 105 bekannten Elementen des Periodensystems sind die meisten Elemente Metalle. Davon werden 22 Metalle großtechnisch hergestellt. Diese Metalle und ihre Legierungen sind als Werkstoffe sehr geschätzt. Trotz der Entwicklung zahlreicher Plastwerkstoffe ist ein technischer Fortschritt ohne den Einsatz metallischer Werkstoffe nicht denkbar.
Zur Darstellung der Metalle aus ihren Verbindungen haben die Reduktionsreaktionen eine technische Bedeutung (Übersicht 12). ①

Übersicht 12 Verschiedene Reduktionsreaktionen zur Metallherstellung

Metall	Reduktion durch	Reaktionsgleichung
Fe	Kohlenstoff Kohlenmonoxid	$Fe_2O_3 + 3\,CO \longrightarrow 2\,Fe + 3\,CO_2$ $C + O_2 \longrightarrow CO_2$ $CO_2 + C \longrightarrow 2\,CO$
Ni	Wasserstoff	$NiO + H_2 \longrightarrow Ni + H_2O$
Cr	Unedle Metalle Am gebräuchlichsten sind: Magnesium, Aluminium, Kalzium	$Cr_2O_3 + 2\,Al \longrightarrow Al_2O_3 + 2\,Cr$
Mn	Elektrolyse aus Lösungen Schmelzflußelektrolyse	$Mn^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Mn$ (Diaphragma) Katode: Stahl Katodenflüssigkeit: pH = 6 bis 8, Mangan(II)-sulfatlösung Anode: Blei Anodenflüssigkeit: < 5% $MnSO_4$
Ti	Thermische Zersetzung	$TiJ_4 \longrightarrow Ti + 2\,J_2$

Metallherstellung aus Erzen

Rohstoffe für die Metallherstellung sind die **Erze**. Sie bestehen aus Oxiden oder Sulfiden und müssen vor der Verarbeitung aufbereitet werden. Zur Herstellung der Metalle aus den aufbereiteten Erzen sind unterschiedliche chemische Reaktionen notwendig.
Um aus einem sulfidischen Erz das Metall herzustellen, wird es durch den **Röstprozeß** in das Oxid unter Bildung von Schwefeldioxid übergeführt. Das Rösten entsprechender Metallsulfide erfolgt über folgende Reaktionen. ②

Röstreaktion:

$$2\,MeS + 3\,O_2 \longrightarrow 2\,MeO + 2\,SO_2$$

① Geben Sie für die in Übersicht 12 formulierten Redoxreaktionen die Oxydationszahlen an!

② Stellen Sie die korrespondierenden Redoxpaare der Reaktionen für den Röstprozeß auf!

③ Nennen Sie Beispiele für technische Redoxreaktionen, bei denen Kohlenstoff und Kohlenmonoxid als Reduktionsmittel genutzt werden!

④ Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für die aluminothermische Herstellung von Mangan, und tragen Sie die Oxydationszahlen ein!

⑤ Welche Reaktionsprodukte bei der Zinkherstellung können zur Erzeugung von Schwefelsäure herangezogen werden?

Röstreduktionsreaktion:

$2\,MeO + MeS \longrightarrow 3\,Me + SO_2$

Bei der Röstreduktionsreaktion entsteht schon Rohmetall, das auf verschiedenem Wege gereinigt werden kann.

✱ Zum Rösten der Erze werden Drehrohröfen oder Etagenöfen mit Rührarmen benutzt. Sie arbeiten nach dem Gegenstromprinzip. Sowohl beim Etagen- als auch beim Drehrohrofen findet neben der Oberflächenröstung auch eine Schweberöstung statt.
Aus oxidischen Erzen werden die Metalle durch den **Reduktionsprozeß** hergestellt. Dabei laufen Redoxreaktionen ab, bei denen Kohlenstoff und Kohlenmonoxid, Wasserstoff und unedle Metalle als Reduktionsmittel wirken. ③ ④

▶ **Sulfidische Erze werden durch Röst- beziehungsweise Röstreduktionsreaktionen in die Oxide oder in Oxide und einen Anteil Rohmetall übergeführt. Oxidische Erze und durch Röstreaktion erzeugte Oxide werden durch Redoxreaktionen zum Rohmetall reduziert.**

Technische Herstellung von Zink und Kupfer 41

Herstellung von Zink

Rohstoff für die Zinkherstellung ist die Zinkblende ZnS. Die Herstellung des Zinks erfolgt auf trockenem Wege oder auf nassem Wege. In beiden Fällen wird die Zinkblende zunächst in beheizten Etagenöfen bei 900 °C abgeröstet.

$2\,ZnS + 3\,O_2 \longrightarrow 2\,ZnO + 2\,SO_2$

Das Schwefeldioxid wird zu Schwefelsäure verarbeitet. Beim trockenen Verfahren wird Kohlenstoff beziehungsweise Kohlenmonoxid als Reduktionsmittel benutzt. Das Zinkoxid wird mit Koks vermischt und bei 1100 °C reduziert.

$ZnO + CO \longrightarrow Zn + CO_2$

$CO_2 + C \longrightarrow 2\,CO$

Zink hat eine Siedetemperatur von 766 °C und destilliert bei der hohen Reaktionstemperatur ab. Durch Umschmelzen entsteht ein 99%iges Zink. Die häufigsten Verunreinigungen im Rohzink sind Blei, Arsen und Kadmium. ⑤

Der VEB Berg- und Hüttenkombinat „Albert Funk" Freiberg stellt Feinzink auf nassem Wege her. Dabei wird das Zinkoxid aus den Röstöfen zunächst in verdünnter Schwefelsäure gelöst. Arsen- und Antimonverbindungen fallen nach einem Zusatz von Eisenpulver aus. Die entstehenden Eisen(II)-Verbindungen werden durch Mangan(IV)-oxid zu Eisen(III)-Verbindungen oxydiert und durch Zusatz von Zinkoxid als Eisen(III)-hydroxid ausgefällt. Mit Zinkstaub werden infolge der positiven elektrochemischen Potentiale die Metalle Kupfer, Kobalt und Nickel aus der Lösung abgeschieden. Die so behandelte Elektrolytlösung besitzt einen hohen Reinheitsgrad und kann nunmehr der Elektrolyse zugeführt werden. ① ② ③

Herstellung von Kupfer

Kupfer wird überwiegend in trockenem Verfahren hergestellt. Eine schwierige Aufgabe bei der Verhüttung der Kupfererze besteht darin, das im Erz enthaltene Eisen zu entfernen. Man nutzt dazu die unterschiedlichen Eigenschaften von Kupfer und Eisen bei der Oxydation aus. Das erfordert eine stufenweise Anreicherung und Reinigung des Kupfers in mehreren Teilprozessen. Zunächst wird das angereicherte Erz in Etagenöfen abgeröstet. Dabei geht ein Teil des Eisen(II)-sulfids in Eisen(II)-oxid über. In Schachtöfen reagiert dann das Eisen(II)-oxid mit Siliziumdioxid zu Eisensilikatschlacke. Die Schlacke hat eine geringere Dichte als der **Kupferstein** (45% Kupfer). In Trommelkonvertern wird durch Einblasen von Luft in den flüssigen Kupferstein zunächst das in der Schmelze enthaltene restliche Eisen(II)-sulfid in Eisen(II)-oxid umgewandelt und mit Quarz verschlackt.

$$2\,FeS + 3\,O_2 \longrightarrow 2\,FeO + 2\,SO_2$$

Nach der Entfernung der Schlacke verbläst man den im Konverter verbliebenen **Spurstein** wiederum mit Luft. Dabei wird durch den Sauerstoff der Luft das enthaltene Kupfer(I)-sulfid teilweise zu Kupfer(I)-oxid umgewandelt, das mit dem restlichen Kupfer(I)-sulfid zu Kupfer reagiert.

$$2\,Cu_2S + 3\,O_2 \longrightarrow 2\,Cu_2O + 2\,SO_2$$

$$2\,Cu_2O + Cu_2S \longrightarrow 6\,Cu + SO_2$$

Als Endprodukt entsteht im Konverter **Rohkupfer** (98% Kupfer). Zur Reinigung wird Rohkupfer (wie auch Rohzink) häufig einer **elektrolytischen Raffination** unterworfen. Dabei wird das Metall als lösliche Anode geschaltet. Das Kupfer scheidet sich als Metall an der Katode ab (99, 95% Kupfer). ④ ⑤ ⑥

Eigenschaften und Verwendung einiger Metalle der Nebengruppen 42

Eigenschaften der Metalle

Die Gitterpunkte eines Metallgitters sind von Metallatomen und Metallkationen besetzt. Zwischen den Gitterpunkten sind freibewegliche Elektronen vorhanden. Dieser Aufbau der Metalle bedingt besondere Eigenschaften: großes Reflexionsvermögen, gute Wärmeleitfähigkeit, gute elektrische Leitfähigkeit, gute Legierungsfähigkeit. ⑦ ⑧ ⑨

① Weshalb können Antimon(III)- und Arsen(III)-Verbindungen durch Eisen reduziert werden?

② Warum fällt aus Eisen(III)-Salzlösungen nach Zugabe von Zinkoxid ein Niederschlag von Eisen(III)-hydroxid aus?

③ Stellen Sie die wichtigsten elektrochemischen Verfahren in einer Übersicht zusammen!

④ Geben Sie das Schema einer Schaltung von Anode und Katode bei der Kupferraffination an!

⑤ Welche Elektrizitätsmenge wird benötigt, um 1 mol Kupfer aus einer Kupfer(II)-Salzlösung abzuscheiden?

⑥ Berechnen Sie die tägliche Kupferproduktion einer Elektrolysezelle, die mit 1000 A arbeitet! Die Stromausbeute der Zelle beträgt $\eta_S = 80\%$.

⑦ Vergleichen Sie die verschiedenen Bindungsarten miteinander!

⑧ Welche Unterschiede bestehen zwischen Ionengittern und Metallgittern?

⑨ Begründen Sie, warum die Metalle der I. Hauptgruppe niedrigere Schmelz- und Siedetemperaturen als die Metalle der I. Nebengruppe haben!

Durch gemeinsames Schmelzen verschiedener Metalle werden **Legierungen** hergestellt. Die Eigenschaften dieser Legierungen lassen sich nicht als Mittelwerte aus den Eigenschaften der Bestandteile errechnen. Im allgemeinen steigert sich im Vergleich zu den Grundstoffen durch Legieren: Festigkeit, Härte und Sprödigkeit. Häufig nehmen ab: die Schmelztemperatur, die Zähigkeit und die Leitfähigkeit für Wärme und Elektrizität.

Eigenschaften und Verwendung von Kupfer und einigen Metallen

27 ▼ 28 ▼ Im Reagenzglas werden Kupferspäne mit verdünnter Salpetersäure versetzt.

Vorsicht! In einem Halbmikrogasentwickler werden einige Kupferspäne mit 3 ··· 4 ml konzentrierter Salpetersäure übergossen. Das entstehende Gas ist sofort pneumatisch aufzufangen, damit die giftigen Gase nicht in den Raum entweichen.

Kupfer wird sehr häufig als Legierungsbestandteil benutzt. Seine Legierungen mit Zinn heißen **Bronzen**, mit Zink **Messinge**. Das säurebeständige, feste und gut bearbeitbare Monelmetall wird besonders im chemischen Apparatebau benutzt (Tab. 17).
Kupfer ist ein weiches, dehnbares, dabei aber sehr zähes Metall. Es läßt sich gut walzen, ziehen und schneiden. Die Verformbarkeit durch Gießen ist erschwert, da die Schmelze den Sauerstoff der Luft aufnimmt und beim Erstarren wieder abgibt. Kupferteile können durch Weich- oder Hartlötung verbunden werden.
Seine Festigkeit ist vom Verarbeitungszustand abhängig. Wichtig ist seine hohe Leitfähigkeit für Wärme und Elektrizität. In beiden Eigenschaften wird es nur noch vom Silber übertroffen. Die elektrische Leitfähigkeit ist stark von der Verunreinigung abhängig (Abb. 41). Deshalb stellt die Elektrotechnik sehr hohe Anforderungen an die Reinheit des Kupfers. Diese wird durch elektrolytische Raffination erreicht (↗ S. 126).
Durch Walzen oder Hämmern von Kupfer werden Kessel, Destillierapparate, Heiz- und Kühlschlangen, Dampfleitungsrohre und Apparate der Lebensmittelindustrie hergestellt. Dächer von historischen Gebäuden sind vielfach mit Kupferblech belegt.

Tabelle 17 Verwendung von Kupfer

	Zusammensetzung in M%				Verwendungszweck
Kupfer	Kupfer mit hohem Reinheitsgrad				Elektrotechnik (Kabel, Kontakte) Wärme- und Kältetechnik (Flammrohre, Kühlschlangen, Gefäße)
Kupferlegierungen	Kupfer	Zink	Zinn	Nickel	
Messinge	50 bis 70	50 bis 30	—	—	Elektrotechnik (Kontakt), Feinmechanik
Bronzen	70 bis 95	—	30 bis 5	—	Maschinenbau
Rotguß	86	4	10	—	Maschinenbau
Neusilber	60	18	—	22	Feinmechanik, medizinische Geräte
Konstantan	60	—	—	40	elektrisches Widerstandsmaterial
Monelmetall	30	—	—	70	Apparatebau

Kupfer ist weitgehend beständig gegen Chemikalieneinflüsse. Infolge seiner Stellung in der Spannungsreihe wird Kupfer von nichtoxydierenden Säuren bei Luftausschluß nicht gelöst (Experiment 27). Bei Luftzutritt dagegen wird es selbst von schwachen Säuren angegriffen. So bildet sich bei Einwirkung von Kohlendioxid und feuchter Luft allmählich ein grüner Überzug von Hydroxidkarbonat, die sogenannte Patina. Dieser Überzug schützt das darunterliegende Metall infolge der Porenarmut vor weiterer Zerstörung. Mit Äthansäure bildet sich in gleicher Weise Kupferhydroxidazetat (Grünspan). In oxydierenden Säuren (Salpetersäure, heißer konzentrierter Schwefelsäure) löst sich Kupfer auf (Experiment 28). ①

▶ **Kupfer wird in der Elektrotechnik und als Legierungsbestandteil insbesondere in Messingen und Bronzen im Maschinenbau verwendet.**

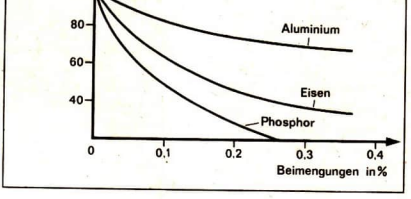


Abb. 41 Die elektrische Leitfähigkeit des Kupfers hängt vom Anteil der Beimengungen ab.

① Vergleichen Sie die Ergebnisse der Experimente 27 und 28! Stellen Sie die Redoxgleichungen auf!

② Begründen Sie die korrosionsverhütende Wirkung von Zink!

③ Warum wirkt Zink als Reduktionsmittel?

④ Was verstehen Sie unter Passivierung? Worin besteht die Korrosionsbeständigkeit des Chroms?

⑤ Warum ruft die im Straßenwinterdienst verwendete Magnesiumchloridlösung Korrosionsschäden an Fahrzeugen hervor?

⑥ Nennen Sie volkswirtschaftlich besonders wichtige Anwendungsgebiete von Nebengruppenmetallen und deren Legierungen!

⑦ In welcher Weise versucht die DDR, trotz geringer Erzvorkommen, einen Teil ihres Bedarfs an Nebengruppenmetallen selbst zu decken?

✱ **Zink** ist besonders als Überzugsmetall geeignet. Stahlbleche werden mit einem korrosionsverhütenden Zinküberzug versehen. Das Verzinken kann entweder durch Eintauchen in Zinkschmelze oder durch Aufspritzen vorgenommen werden. ②
Weiterhin wird Zink im *Leclanché*-Element, in der polygrafischen Industrie oder als Zinkstaub bei der Reduktion in der Farbstoffindustrie verwendet. ③
Chrom wird wegen seiner Korrosionsbeständigkeit und Härte vor allem als Überzugsmetall verwendet. Die Verchromung wird galvanisch vorgenommen. Für die dauerhafte Verchromung von Stahl haben sich als Zwischenschichten Kupfer oder Messing und Nickel bewährt. ④ ⑤
Mangan, Chrom und Nickel werden als Legierungsmetalle bevorzugt verwendet. Mangan erhöht die Verschleißfestigkeit und verbessert in Verbindung mit Chrom die Härte und Zähigkeit des Stahls.
Durch die Zusätze von Nickel und Chrom zum Grundmetall lassen sich in den Legierungen hohe Korrosions- und Hitzebeständigkeit erreichen. Die im Flugzeug- und Industrie-Gasturbinenbau am häufigsten verwendeten Turbinenwerkstoffe sind Chrom-Nickelstähle.

▶ **Die Nebengruppenelemente Kupfer, Zink, Nickel, Chrom und Mangan werden hauptsächlich als Legierungsbestandteile verwendet.**

Volkswirtschaftliche Bedeutung von Metallen und Plasten als Werkstoffe

43

Die Erzvorkommen in der Deutschen Demokratischen Republik sind gering. Die Sowjetunion liefert der Deutschen Demokratischen Republik den größten Teil der bei uns verarbeiteten Roherze, zum Beispiel das volkswirtschaftlich wichtige Eisenerz. Gleichzeitig gewährt sie wissenschaftlich-technische Unterstützung beim Aufbau eigener Verhüttungsanlagen, wie beispielsweise bei der Verarbeitung nickelarmer Erze in St. Egidien. Dadurch ist es uns möglich, volkswirtschaftliche Potenzen für den Bau wichtiger Anlagen, Maschinen und wissenschaftlicher Geräte und Apparate zu mobilisieren. Die Nichteisenmetalle sind für die Elektrotechnik, Elektronik und Kerntechnik von besonderer Bedeutung. ⑥ ⑦

Der wissenschaftlich-technische Fortschritt ist gekennzeichnet durch die Entwicklung hochwertiger **Plastwerkstoffe.** Sie werden vor allem durch Polymerisation und Polykondensation aus einfachen Stoffen hergestellt.
Ihre Eigenschaften lassen sich durch Zusatz von Hilfsstoffen, wie Weichmacher, Füllstoffe, Verstärkungsmaterialien, Farbstoffe, Antistatika, Stabilisatoren und Gleit- und Trennmittel, verändern.
Sie sind in einigen Eigenschaften den metallischen Werkstoffen überlegen. Ihre wesentlichen Vorzüge gegenüber den metallischen Werkstoffgruppen sind:

- leichte und rationelle Form- und Verarbeitbarkeit
- weitgehend korrosions- und erosionsfest
- geringe Dichte
- leicht einfärbbar
- geringe Wärmeleitfähigkeit
- gute elastische Eigenschaften
- einfache Fügetechnik.

Die Steigerung der Materialausnutzung liegt bei über 90%, während die durchschnittliche Materialausnutzung der Metalle nur bei 60% liegt.
Nach den bisherigen Erfahrungen der Deutschen Demokratischen Republik und eines internationalen Vergleiches rechnet man damit, daß durch Plaste Walzstahl im Massenverhältnis 1 : 3 ersetzt werden kann. Schon bei einem konsequenten Einsatz von Plastrohren bis 1980 kann eine Einsparung von 400000 t Stahl bzw. Stahlguß und von 25 Mio Arbeitsstunden möglich werden.
Auch auf dem Gebiet des Einsatzes der Plaste als Werkstoffe erweist sich die internationale Zusammenarbeit der Staaten des Rates für Gegenseitige Wirtschaftshilfe als vorteilhaft. Im Plastverarbeitungszentrum des Werkzeugmaschinenkombinats „Fritz Heckert" werden künftig komplizierte Verkleidungen für Werkzeugmaschinen aus glasfaserverstärktem Polyester hergestellt. Dadurch können große Mengen wertvoller metallischer Werkstoffe wie Blech, Grauguß, Kupfer und Messing eingespart werden. Die Erfahrungen bei der Polyesteranwendung tauscht das Kombinat mit dem Swerdlow-Werkzeugmaschinenbetrieb in Leningrad und einem Budapester Institut aus.

Wiederholung und Übung 44

1. Erklären Sie aus dem Atomaufbau die Ähnlichkeit der Nebengruppenelemente untereinander!
2. Wodurch kommen die Nebengruppen im Periodensystem zustande?
3. Zeichnen Sie das Energieniveauschema der Atomhülle des Manganatoms! Bestimmen Sie die möglichen Wertigkeiten und die damit verbundenen Eigenschaften der Manganverbindungen mit verschiedenen Oxydationszahlen des Mangans!
4. Geben Sie die Elektronenkonfiguration des Eisen(II)- und des Eisen(III)-Ions an! Welche Ionenart ist stabiler?
5. Formulieren Sie die Ionengleichung für die Reaktion von Kaliumpermanganat mit Kaliumjodid in saurer Lösung! Setzen Sie die Oxydationszahlen der Elemente ein, und geben Sie an, welcher Stoff oxydiert beziehungsweise reduziert wird!
6. Welche Reduktionsmittel wendet man zur technischen Metalldarstellung an?
7. Begründen Sie, weshalb der Anteil von Plastwerkstoffen im Maschinenbau in Zukunft ständig weiter ansteigen wird!

Komplexverbindungen

Darstellung von Komplexverbindungen 45

29 ▼ Kupfer(II)-sulfatlösung wird mit verdünnter Kaliumhydroxidlösung versetzt. Der gebildete Niederschlag ist durch Filtrieren abzutrennen. Zu einem Teil des Niederschlags wird Ammoniaklösung zugesetzt.

30 ▼ Zu Kupfer(II)-sulfatlösung wird Ammoniaklösung gegeben, bis der anfänglich auftretende Niederschlag verschwindet.

31 ▼ Eine aus Kupfer(II)-sulfatlösung und Ammoniaklösung entstehende tiefblaue Lösung wird mit verdünnter Kaliumhydroxidlösung versetzt.

32 ▼ Aus Silbernitratlösung wird mit der Lösung eines Chlorids Silberchlorid gefällt. Der Niederschlag ist durch Filtrieren abzutrennen. Ein Teil des Niederschlags wird mit Ammoniaklösung, ein anderer Teil mit Natriumthiosulfatlösung versetzt.

33 ▼ Die Lösungen von Silberchlorid in Ammoniak- beziehungsweise Thiosulfatlösung werden mit der Lösung eines Chlorids versetzt.

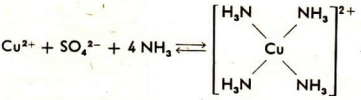
Bei der Reaktion von Kupfer(II)-Salzlösungen mit verdünnter Alkalimetallhydroxidlösung entsteht schwerlösliches Kupfer(II)-hydroxid. Bei Zusatz von Ammoniak löst sich der Niederschlag mit tiefblauer Farbe (Experimente 29 und 30). Hydroxid-Ionen fällen aus der tiefblauen Lösung kein Kupfer(II)-hydroxid (Experiment 31).
Ein Niederschlag von Silberchlorid löst sich bei Zusatz von Ammoniak- oder von Thiosulfatlösung. Es entsteht eine farblose Lösung (Experiment 32). Der weitere Zusatz von Chlorid gibt keine Fällung von Silberchlorid mehr (Experiment 33).
Diese Lösungen von Kupfer- und Silbersalzen reagieren nicht mehr wie die ursprünglichen Schwermetallsalzlösungen. Das kann nur dadurch erklärt werden, daß Stoffe mit anderen Eigenschaften entstanden sind. Solche Reaktionen treten auch bei anderen Metallsalzlösungen auf. Sie werden als **Komplexbildung** bezeichnet.
Bei Zusatz bestimmter Stoffe kann es sowohl zur Entstehung von Niederschlägen als auch, bei Verwendung größerer Mengen des gleichen Reagens, zur Auflösung der Niederschläge unter Komplexbildung kommen.

▶ **Metallsalzlösungen können mit verschiedenen Stoffen unter Bildung von Komplexverbindungen reagieren.**

Die Änderung der Eigenschaften wäßriger Schwermetallsalzlösungen bei der Komplexbildung kann in der analytischen Chemie zum Identifizieren einzelner Stoffe benutzt werden. So dient zum Beispiel die tiefblaue Farbe von Kupferkomplexen zum Nachweis von Kupfer-Ionen in Lösungen, die Auflösung von Silberchlorid durch Ammoniak- oder Thiosulfatlösung als Hinweis auf Silber-Ionen beziehungsweise Chlorid-Ionen in Verbindungen. ① ② ③ (↗ S. 133)

Ein **Komplex** besteht aus dem **Zentral-Ion** bzw. **Zentralatom** und den **Liganden.**

■ Bei der Reaktion von Kupfer(II)-sulfat mit Ammoniak entsteht eine tiefblaue Kupferkomplexverbindung (Abb. 42):



■ Aus Silber-Ionen und Thiosulfat-Ionen entsteht ein Silberkomplex mit Thiosulfat-Liganden. ④

$[O_3S_2 — Ag — S_2O_3]^{3-}$

Als Liganden können Moleküle (z. B. Ammoniak- oder Wassermoleküle) sowie Anionen (z. B. Hydroxid-Ionen oder Thiosulfat-Ionen) auftreten. Zentral-Ionen und Liganden bilden Komplexe mit der Ladung des Zentral-Ions (bei neutralen Liganden) oder mit Ladungen, die negativer als die des Zentral-Ions sind (bei Anionen-Liganden) (Übersicht 13).

■ Übersicht 13 Komplexe Kationen und komplexe Anionen

Komplexe Kationen	Komplexe Anionen
$[Ag(NH_3)_2]^+$ $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$	$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ $[Al(OH)_4]^-$

Es gibt auch Komplexe, in denen die Ladungen des Zentral-Ions und die der Liganden einander gleich sind, so daß neutrale Komplexe entstehen.

■ $[H_3N — Ag — CN]$

Die Anzahl der Liganden, die zu einem Zentral-Ion gehören, wird als **Koordinationszahl** bezeichnet. Sie ist vom Radius der Zentral-Ionen und der Liganden sowie von der Elektronenkonfiguration in den Zentral-Ionen abhängig. Sie ist bei verschiedenen Zentral-Ionen unterschiedlich. Ein Zentral-Ion kann unterschiedliche Koordinations-



Abb. 42 Im Tetramminkupferkomplex ist das Kupfer-Ion von vier Ammoniakmolekülen umgeben.

① Stellen Sie die Reaktionsgleichung in Ionenschreibweise für die Reaktion von Kupfer(II)-sulfat mit Kaliumhydroxid auf!

② Welche Bestandteile sind in einer wäßrigen Ammoniaklösung enthalten? Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen für die chemischen Gleichgewichte zwischen den einzelnen Stoffen!

③ Informieren Sie sich über das Löslichkeitsprodukt von Silberchlorid (↗ S. 72)!

④ Stellen Sie die Reaktionsgleichung für die Bildung von Silberkomplex-Ionen auf!

⑤ Nennen Sie Koordinationszahlen von Zentral-Ionen in den Ihnen bekannten Komplexen!

zahlen besitzen. Besonders häufig sind die Koordinationszahlen 2, 4 und 6. Die Koordinationszahl eines Zentral-Ions oder Zentralatoms ist meist größer als die stöchiometrische Wertigkeit des betreffenden Elements. ⑤

▶ **Komplexe bestehen aus Zentral-Ionen beziehungsweise Zentralatomen und Liganden. Die Anzahl der Liganden wird als Koordinationszahl bezeichnet.**

Es gibt komplexe Kationen, komplexe Anionen und elektrisch neutrale Komplexe. Komplex-Ionen bilden mit den entsprechenden Kationen oder Anionen die **Komplexverbindungen.**

■ $Cu^{2+} + SO_4^{2-} + 4\ NH_3 \rightleftarrows [Cu(NH_3)_4]^{2+} + SO_4^{2-}$

$AgCN + NH_3 \rightleftarrows [AgNH_3CN]$

Nomenklatur von Komplexverbindungen 47

Die Komplexe bedingen besondere Eigenschaften der Komplexverbindungen. Deshalb werden sie in der Formel der Komplexverbindungen hervorgehoben. Komplexe werden in der Formel stets durch eckige Klammern gekennzeichnet.
Die Namen der Komplexverbindungen sind aus dem Namen des Kations und dem Namen des Anions zusammengesetzt. Zuerst wird der Name des Kations, dann der Name des Anions genannt.
Die **Namen der Komplex-Ionen** werden aus verschiedenen Bestandteilen gebildet:
- Zuerst wird die Anzahl der Liganden in griechischen oder lateinischen Zahlwörtern (z. B. di [bis], tri, tetra) angegeben.
- Dann folgt der Name der Liganden:
  Die Namen anionischer Liganden sind durch die Endung -o gekennzeichnet.
  Die Namen von Neutral-Liganden sind nicht systematisch (Übersicht 14).

■ Übersicht 14 Überblick über einige Komplexliganden

Anionische Liganden		Neutral-Liganden	
OH^-	hydroxo	H_2O	aquo
$S_2O_3^{2-}$	thiosulfato	NH_3	ammin
CN^-	cyano	CO	carbonyl
Cl^-	chloro	PH_3	phosphin

- Der dritte Bestandteil ist der Name des Zentral-Ions. Er wird bei Kationen unverändert angegeben. Bei komplexen Anionen wird der lateinische Name des Zentral-Ions mit der Endung -at versehen.
- Als letzter Bestandteil wird die Oxydationszahl des Zentral-Ions durch römische Ziffern in Klammern angegeben, wenn bei einem Zentral-Ion mehrere Oxydationszahlen möglich sind (Übersicht 15).

Zur Verbesserung der Übersicht werden gelegentlich zwischen unterschiedlichen Bestandteilen der Namen von Komplexverbindungen Bindestriche beziehungsweise runde Klammern gesetzt (Übersicht 16).

Übersicht 15 Komplexverbindungen mit komplexem Kation $[Cu(NH_3)_4]\,SO_4$

Komplexes Kation				Anion
Anzahl der Liganden	Name des Liganden	Name des Zentral-Ions	Oxydationszahl des Zentral-Ions	Name des Anions
Tetr(a)	ammin	kupfer	(II)	sulfat
Tetramminkupfer(II)-sulfat				

Übersicht 16 Komplexverbindung mit komplexem Anion: $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$

Kation	Komplexes Anion			
Name des Kations	Anzahl der Liganden	Name des Liganden	Name des Zentral-Ions	Oxydationszahl des Zentral-Ions
Natrium	bis	thiosulfato	argentat	(I)
Natrium-bis(thiosulfato)argentat (I)				

Die entsprechenden Komplex-Ionen $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ und $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ enthalten die Bezeichnung Tetramminkupfer(II)-Komplex beziehungsweise Bis(thiosulfato)argentat(I)-Komplex. ① ② ③ ④ ⑤

Chemische Bindung und Struktur bei Komplexen 48

Die Deutung der Struktur und der chemischen Bindung in Komplexen ist seit Begründung der Komplexchemie durch die Arbeiten des Schweizer Chemikers *Alfred Werner* (1866 bis 1919) eines der interessantesten Kapitel der theoretischen Chemie. Die Methoden zur Erforschung der Bindungs- und Strukturverhältnisse haben sich seit dieser Zeit stark verändert. Anfangs standen rein chemische Methoden im Vordergrund der Untersuchungen. Gegenwärtig sind die physikalisch-chemischen Verfahren zur Strukturbestimmung entscheidend für den Fortschritt in der Theorie der Bindungsverhältnisse von Komplexen. Über Struktur und Eigenschaften der Komplexe existiert keine umfassende Theorie, wohl aber eine Anzahl von Ansätzen zur Klärung von Teilproblemen. Derartige Lösungsversuche werden als **theoretische Modelle** bezeichnet. Die Modelle spiegeln einen Teil der objektiven Realität wider. ⑥

① Stellen Sie die Reaktionsgleichung für die Bildung von Silberkomplexverbindungen mit Thiosulfat und mit Ammoniak auf!

② Wie lauten die Namen der Komplexverbindungen mit den Formeln $[Ag(NH_3)_2]Cl$ und $[Cu(H_2O)_4]SO_4$?

③ Nennen Sie die Formel für Kaliumhexazyanoferrat(II)!

④ Wie bezeichnen Sie den Komplex $[Al(OH)_4]^-$?

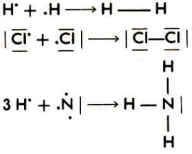
⑤ Formulieren Sie chemische Gleichungen für die Reaktion von Alkalihydroxid mit Aluminiumhydroxid! Welches Grundgesetz der Dialektik wird bei diesen Reaktionen besonders deutlich? Vergleichen Sie diese Reaktion mit der von Aluminiumhydroxid mit Chlorwasserstoffsäure!

⑥ Erläutern Sie den Nutzen von Modellen im Erkenntnisprozeß!

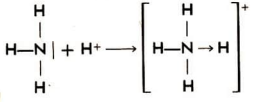
⑦ Informieren Sie sich über Arten der chemischen Bindung!

Die koordinative Bindung

Eine einfache Möglichkeit zur Veranschaulichung der chemischen Bindungen in Komplexen ist die Theorie der **koordinativen Bindung.** Die koordinative Bindung ist eine Atombindung. Atombindungen sind dadurch gekennzeichnet, daß gemeinsame Elektronenpaare zwischen den Atomen auftreten. ⑦

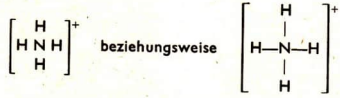


Bei der koordinativen Bindung wird das bindende Elektronenpaar von *einem* der reagierenden Teilchen geliefert. Das setzt voraus, daß das andere Teilchen eine Elektronenpaarlücke besitzt. Elektronenpaarlücken treten auf, wenn zum Beispiel in den Molekülen einer Verbindung zur besonders stabilen Edelgaskonfiguration wenigstens zwei Elektronen fehlen. Die Bildung der Ammonium-Ionen aus Ammoniakmolekülen und Protonen ist ein einfaches Beispiel für die Bildung einer koordinativen Bindung: Am Stickstoffatom des Ammoniakmoleküls existiert ein „freies" Elektronenpaar, dem Proton fehlen zur Elektronenkonfiguration des Heliumatoms zwei Elektronen.



Der Pfeil zwischen dem Stickstoffatom und dem einen Wasserstoffatom innerhalb der eckigen Klammer soll das Elektronenpaar symbolisieren, das von diesem Stickstoffatom zur koordinativen Bindung geliefert wird.

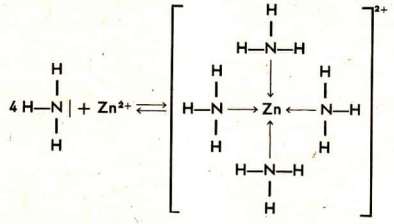
Da alle Wasserstoffatome im Ammonium-Ion gleichartig gebunden sind, wird auf eine besondere Kennzeichnung des koordinativ gebundenen Wasserstoffatoms beim Gebrauch der Strukturformel des Ammonium-Ions verzichtet.
Innerhalb der eckigen Klammer werden dann meist keine Bindungsstriche mehr geschrieben, oder aber das koordinative Elektronenpaar wird wie jede andere Atombindung durch einen Strich symbolisiert:



Das Ammonium-Ion ist ein einfacher Komplex, wobei als Zentralatom ein Nichtmetallatom auftritt. Unter der Sicht der Komplexchemie könnten fast alle chemischen Verbindungen als Komplexverbindungen betrachtet werden. Es hat sich aber als zweckmäßig erwiesen, diesen Begriff enger zu fassen. ①

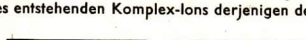
▶ **Komplexe im engeren Sinne bestehen aus Metall-Zentral-Ionen beziehungsweise Metallzentralatomen und ihren Liganden.**

Das Modell der koordinativen Bindung bei Komplexen soll am Beispiel des Tetramminzink(II)-Ions erläutert werden.



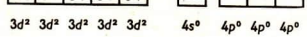
Das Ammoniakmolekül enthält am Stickstoffatom ein freies Elektronenpaar. Das Zink-Ion hat 28 Elektronen, also 8 weniger als das nächstfolgende Edelgasatom. Bei Koordination mit den vier Elektronenpaaren der Ammoniak-Liganden entspricht die Elektronenverteilung des entstehenden Komplex-Ions derjenigen des Kryptonatoms. ②

Zink-Ion:



$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ \ 3d^2\ 3d^2\ 3d^2\ 3d^2\ 3d^2\ \ 4s^0\ \ 4p^0\ 4p^0\ 4p^0$

Kryptonatom:



$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ \ 3d^2\ 3d^2\ 3d^2\ 3d^2\ 3d^2\ \ 4s^2\ \ 4p^2\ 4p^2\ 4p^2$

Die Gesamtladung des Komplex-Ions stimmt mit der Ladung des Zink-Ions überein, da das Ammoniakmolekül neutral ist.

① Beschreiben Sie das Modell der koordinativen Bindung am Beispiel des Schwefeltrioxidmoleküls!

② Zeichnen Sie die Elektronenkonfiguration für folgende Komplexe:
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[Ag(NH_3)_2]^+$ und $[Fe(CN)_6]^{4-}$!
(↗ Elektronenkatalog am Anfang des Buches)

Für die Komplexbildung durch koordinative Bindung ist die Ladung der Liganden ohne Bedeutung, entscheidend für die Bindung ist lediglich die Möglichkeit, Elektronenpaare zum Elektronensystem des Zentral-Ions beizusteuern.

▶ **Komplexe, in denen das Zentral-Ion beziehungsweise Zentralatom die Elektronenkonfiguration von Edelgasatomen hat, sind besonders stabil.**

Außer der Edelgaskonfiguration gibt es noch andere stabile Elektronenkonfigurationen von Atomen, die bei der Komplexbildung angestrebt werden (↗ S. 116).

✱ **Die Valenz-Bindungs-Methode**

Das anschauliche Bild der koordinativen Bindung ist in vieler Hinsicht unzureichend, da die Bindung der Liganden an die Zentral-Ionen unterschiedlich sein kann. Diese Unterschiede erstrecken sich von reiner elektrischer Anziehung zwischen Liganden und Zentral-Ion bis zur Atombindung zwischen den Teilchen. Davon ausgehend sind für die Beschreibung der Bindungsverhältnisse in Komplexen verschiedene theoretische Modelle entstanden. Eines dieser Modelle ist die von dem Amerikanischen Chemiker *Linus Pauling* (Abb. 43) entwickelte **Valenz-Bindungs-Methode.**
Nach der Valenz-Bindungs-Methode werden zwischen Zentral-Ion und Liganden eines Komplexes σ-Bindungen aufgebaut. Dabei gehen die Orbitale des Zentral-Ions durch **Hybridisierung** in solche symmetrische Anordnungen über, die einem möglichst energiearmen Zustand im Energieniveauschema entsprechen. Derartige Hybridorbitale sind schon vom Kohlenstoffatom bekannt. Im Unterschied zum Kohlenstoffatom sind in den Komplexen insbesondere der Übergangselemente (↗ S. 114) neben den *s*- und *p*-Orbitalen noch *d*-Orbitale an der Bindung beteiligt. Bei der Durchdringung der Orbitale des Zentral-Ions und der Liganden ergibt sich ein relativ großer Elektronen-



Abb. 43 *Linus Pauling* wurde 1901 in Portland (USA) geboren.
Sein Buch „Die Natur der chemischen Bindung" (1939) gehört zu den bekanntesten Werken über die Bindungstheorie. Im Jahre 1954 erhielt er den Nobelpreis für Chemie, 1963 den Friedensnobelpreis für seinen Kampf gegen die amerikanische Atomstrategie und für internationale Verständigung.

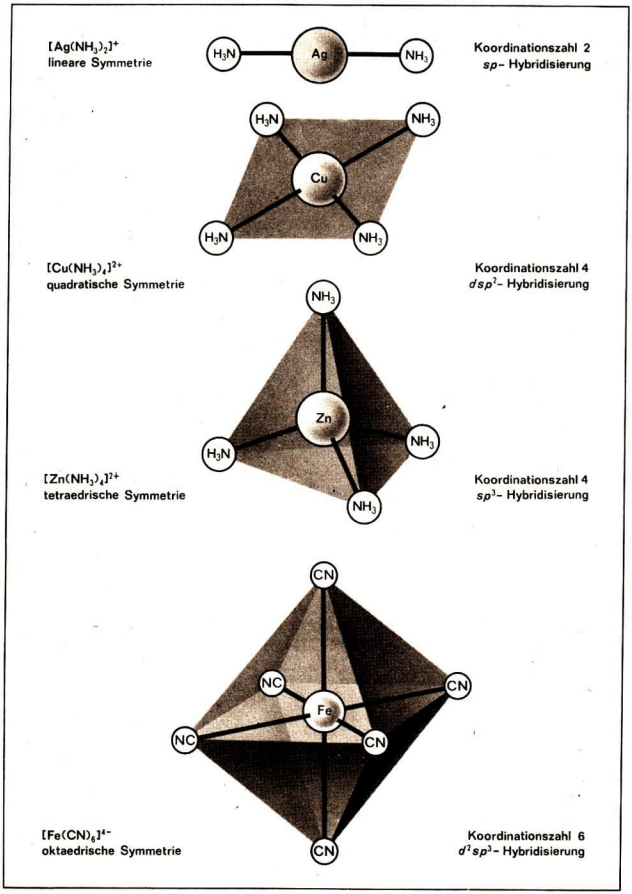


Abb. 44 Komplexsymmetrie und Hybridisierung von Bindungsorbitalen in einigen Komplexionen

① Kennzeichnen Sie den Begriff „Orbital"!

② Erläutern Sie die Entstehung von Hybridorbitalen aus Atomorbitalen!

③ Beschreiben Sie die Bindungsverhältnisse in den Molekülen von Äthan und Äthen!

④ Kennzeichnen Sie an verschiedenen Beispielen die Unterschiede zwischen gesättigten und ungesättigten Verbindungen!

überschuß zum Zentral-Ion. Er kann bei passender Symmetrie der Orbitale durch Elektronenrückgabe an freie Orbitale der Liganden ausgeglichen werden, wobei π-Bindungen entstehen. Diese π-Bindungen verstärken noch die Bindung zwischen Zentral-Ion und Liganden im Komplex. ① ② ③ ④

Die Hybridorbitale und die zugehörigen Elektronenanordnungen sind für alle bekannten Koordinationszahlen berechnet worden. Dabei ergibt sich ein Zusammenhang zwischen der Art der Hybridisierung und der symmetrischen Anordnung der verschiedenen Teilchen im Komplex.

Für einige Komplex-Ionen sind in der nebenstehenden Abbildung die Komplexsymmetrie und die Hybridisierung von Bindungsorbitalen angegeben (Abb. 44). Die berechneten Symmetrien werden bei verschiedenen Komplexen auch durch die Ergebnisse von Röntgenstrukturanalysen bestätigt.

Die Valenz-Bindungs-Methode ermöglicht die Deutung von Komplexstrukturen aus der Elektronenkonfiguration des Zentral-Ions. Auch einige physikalische Eigenschaften, zum Beispiel Paramagnetismus und Diamagnetismus von Komplexen, lassen sich auf Grund der Valenz-Bindungs-Methode erklären. Die Bindung von Liganden an Zentral-Ionen infolge elektrischer Anziehung wird bei dieser Methode vernachlässigt.

Es gibt gegenwärtig Modellvorstellungen, die aussagekräftiger als die Valenz-Bindungs-Methode sind. Jede weitere Näherung an die wirklichen Verhältnisse verlangt aber eine beträchtliche Erhöhung des mathematischen Aufwandes. Einfache Modellvorstellungen, wie die Valenz-Bindungs-Methode, werden deshalb zur Erklärung von Teilproblemen weiterhin herangezogen.

Eigenschaften von Komplexverbindungen 49

Ionen in wäßrigen Lösungen

In wäßriger Lösung wird jedes Ion infolge elektrischer Kraftwirkungen zwischen dem Ion und den Dipolen des Wassers hydratisiert. Hydratisierte Kationen sind Aquokomplexe. Die Beständigkeit dieser Komplexe ist häufig sehr gering.

Die Aquokomplexe sind in Wasser vor allem durch den großen Überschuß an Liganden beständig. Bei Zusatz von stark komplexbildenden Liganden werden die Wassermoleküle schrittweise durch diese Liganden verdrängt, wobei andere Komplexe entstehen. Wegen der geringen Beständigkeit der meisten Aquokomplexe ist es oft gerechtfertigt, bei Reaktionen von wäßrigen Salzlösungen die Anionen und Kationen nicht als Aquokomplexe anzugeben und so umständliche Formeln zu umgehen.

Durch den Überschuß an Wasser-Liganden in verdünnten wäßrigen Lösungen ist das Wasser derart im Überschuß, daß bei Reaktionen von hydratisierten Ionen die Konzentration des Wassers als konstant betrachtet werden kann (↗ S. 44).

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der wäßrigen Lösungen von Komplexverbindungen und von Salzen können durch die gleichen Gesetzmäßigkeiten erfaßt werden; es entfallen aber viele Vereinfachungen, die sich aus der geringen Beständigkeit vieler Aquokomplexe und aus dem Wasserüberschuß für die Lösung von Salzen ergeben.

Anwendungen des Massenwirkungsgesetzes auf Lösungen von Komplexsalzen

Komplexsalze dissoziieren beim Auflösen in Wasser in freibewegliche Kationen und Anionen.

■ $[Cu(NH_3)_4]\,SO_4 \rightleftarrows [Cu(NH_3)_4]^{2+} + SO_4^{2-}$

Für derartige Dissoziationsgleichgewichte gelten die gleichen Gesetzmäßigkeiten wie für Gleichgewichte anderer Salze (↗ S. 77).

■ Die Dissoziation des Komplexsalzes kann durch die Dissoziationskonstante erfaßt werden. ①

$$\frac{c_{[Cu(NH_3)_4]^{2+}} \cdot c_{SO_4^{2-}}}{c_{[Cu(NH_3)_4]SO_4}} = K$$

▶ **Das Massenwirkungsgesetz gilt auch für Dissoziationsgleichgewichte von Komplexverbindungen.**

Die Beständigkeit der Komplex-Ionen ist unterschiedlich. Die Liganden der Komplex-Ionen können schrittweise durch andere Liganden ersetzt werden. ② ③

■

1. Schritt	$[Ag(NH_3)_2]^+ + H_2O$	$\rightleftarrows [Ag(NH_3)H_2O]^+ + NH_3$
2. Schritt	$[Ag(NH_3)H_2O]^+ + H_2O$	$\rightleftarrows [Ag(H_2O)_2]^+ + NH_3$
Gesamtreaktion	$[Ag(NH_3)_2]^+ + 2\,H_2O$	$\rightleftarrows [Ag(H_2O)_2]^+ + 2\,NH_3$

Für jedes dieser Gleichgewichte läßt sich nach dem Massenwirkungsgesetz eine Gleichgewichtskonstante, die **Komplexzerfallskonstante**, bestimmen. Die Konzentration des Wassers wird dabei in die Konstante K_D einbezogen: ④

$$\frac{c_{[Ag(NH_3)(H_2O)]^+} \cdot c_{NH_3}}{c_{[Ag(NH_3)_2]^+}} = K_{D_1}$$

$$\frac{c_{[Ag(H_2O)_2]^+} \cdot c_{NH_3}}{c_{[Ag(NH_3)H_2O]^+}} = K_{D_2}$$

$$\frac{c_{[Ag(H_2O)_2]^+} \cdot c^2_{NH_3}}{c_{[Ag(NH_3)_2]^+}} = K_D$$

Der reziproke Wert der Komplexzerfallskonstante K_D ist die Komplexbildungskonstante K_A (Tab. 18):

$$K_D = \frac{1}{K_A}$$

▶ **Die Beständigkeit von Komplexen wird durch die Komplexzerfallskonstante K_D beziehungsweise durch die Komplexbildungskonstante K_A angegeben.**

① Erläutern Sie den Unterschied zwischen Dissoziationsgrad und Dissoziationskonstante!

② Erläutern Sie den Zerfall der Komplexverbindung als Substitutionsreaktion!

③ Wie lautet der Name für das Komplex-Ion $[Ag(NH_3)H_2O]^+$?

④ Die Zerfallskonstante der Gesamtreaktion für die Bildung des Diamminsilberkomplexes beträgt $K_D = 10^{-7,1}\ mol^2 \cdot l^{-2}$. Wie groß ist die Zerfallskonstante für die erste Teilreaktion, wenn die Zerfallskonstante für die zweite Teilreaktion $K_{D_2} = 10^{-3,3}\ mol \cdot l^{-1}$ beträgt?

⑤ Formulieren Sie die Zerfallsreaktion des Tetramminkupfer(II)-Komplexes! Stellen Sie für jeden Teilschritt die Gleichung des Massenwirkungsgesetzes auf!

⑥ Eine Lösung enthält $10^{-3}\ mol \cdot l^{-1}$ Kupfer-Ionen. Es wird Ammoniak bis zu einer Konzentration von $10^{-1}\ mol \cdot l^{-1}$ zugesetzt. Wie groß ist die Konzentration der restlichen Kupfer-Ionen, wenn die Komplexbildungskonstante des Tetramminkupferkomplexes $K_A = 10^{13,3}\ mol^{-4} \cdot l^4$ beträgt (↗ Tabelle 18)?

⑦ Überprüfen Sie durch Kombination der Gleichungen für die Komplexbildung und der Gleichung für die Fällungsreaktion, ob sich die Gleichgewichtskonstante für die Gesamtreaktion als Produkt der Einzelkonstanten ergibt!

⑧ Berechnen Sie an Hand der Angaben aus Tabelle 18, inwieweit sich Silberchlorid und Silberjodid in Ammoniak lösen! Das Löslichkeitsprodukt von Silberjodid beträgt $L = 10^{-16}\ mol^2 \cdot l^{-2}$.

Tabelle 18 Komplexbildungskonstanten für verschiedene Komplexbildungsreaktionen ⑤ ⑥

Komplexbildungsreaktion	Komplexbildungskonstante K_A
$Ag^+ + 2\,S_2O_3^{2-} \rightleftarrows [Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$	$4 \cdot 10^{13}\ mol^{-2} \cdot l^2 = 10^{13,6}\ mol^{-2} \cdot l^2$
$Ag^+ + 2\,NH_3 \rightleftarrows [Ag(NH_3)_2]^+$	$1{,}3 \cdot 10^7\ mol^{-2} \cdot l^2 = 10^{7,1}\ mol^{-2} \cdot l^2$
$Cu^{2+} + 4\,NH_3 \rightleftarrows [Cu(NH_3)_4]^{2+}$	$2 \cdot 10^{13}\ mol^{-4} \cdot l^4 = 10^{13,3}\ mol^{-4} \cdot l^4$
$Zn^{2+} + 4\,NH_3 \rightleftarrows [Zn(NH_3)_4]^{2+}$	$10^9\ mol^{-4} \cdot l^4 = 10^{9,0}\ mol^{-4} \cdot l^4$

Aus den Komplexbildungskonstanten und dem Löslichkeitsprodukt lassen sich Voraussagen für die Entstehung und die Auflösung von Niederschlägen treffen.
So kann eine Fällungsreaktion in Gegenwart von solchen Stoffen ausbleiben, die Komplexverbindungen bilden. Der Komplexzerfall ist dann so gering, daß die Konzentration der Metall-Ionen unter der Konzentration bleibt, die dem Löslichkeitsprodukt des schwerlöslichen Salzes entspricht. Diese Gesetzmäßigkeiten werden in der analytischen Chemie und in der chemischen Industrie häufig ausgenutzt (↗S. 71, 131 und 143).

■ Es ist zu untersuchen, ob sich Silberchlorid in Thiosulfatlösung löst.

Löslichkeitsprodukt von Silberchlorid (↗ S. 72) $L = 10^{-10}\ mol^2 \cdot l^{-2}$
Komplexbildungskonstante von
Bis(thiosulfato)argentat(I)-Ionen $K_A = 10^{13,6}\ l^2 \cdot mol^{-2}$

Zur Lösung der Aufgabe wird zunächst die Gleichung für die Fällungsreaktion mit der Gleichung für die Komplexbildungsreaktion kombiniert. Das Produkt aus der Komplexbildungskonstanten K_A und dem Löslichkeitsprodukt L ergibt dann die Gleichgewichtskonstante für die gesamte Reaktion. ⑦ ⑧

$$AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^- \qquad L = 10^{-10}\ mol^2 \cdot l^{-2}$$

$$Ag^+ + 2\,S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons [Ag(S_2O_3)_2]^{3-} \qquad K_A = 4 \cdot 10^{13}\ mol^{-2} \cdot l^2$$

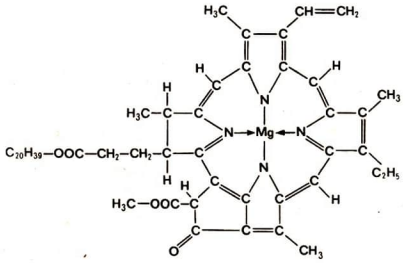
$$AgCl + 2\,S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons [Ag(S_2O_3)_2]^{3-} + Cl^- \qquad K = L \cdot K_A \qquad K = 4 \cdot 10^3$$

Aus der errechneten Gleichgewichtskonstanten K ist ersichtlich, daß sich Silberchlorid in Thiosulfatlösung auflöst.

▶ **Die wäßrigen Lösungen von Salzen und von Komplexsalzen haben ähnliche Eigenschaften. Die Chemie wäßriger Salzlösungen ist ein Sonderfall der Chemie von Lösungen der Komplexsalze.**

Komplexverbindungen in Natur und Technik 50

Komplexverbindungen sind in der lebenden Natur weit verbreitet. So ist ein Bestandteil des grünen Blattfarbstoffs, das **Chlorophyll** a, eine kompliziert gebaute Magnesiumkomplexverbindung: ①



Hier liegt ein Beispiel dafür vor, daß ein Ligand mehrere Koordinationsstellen des Zentralatoms besetzen kann. Solche Liganden werden als zwei-, drei-, vier- beziehungsweise mehrzähnig bezeichnet.

Im roten Blutfarbstoff Hämoglobin sind ebenfalls Komplexverbindungen enthalten. Hämoglobin besteht aus dem Protein Globin und einem peptidfremden Anteil, dem **Hämochromogen.** Die Moleküle des Hämochromogens haben eine ähnliche Struktur wie die Moleküle des Chlorophylls, enthalten aber an Stelle von Magnesiumatomen Eisen(II)-Ionen. ②

Die chemischen Eigenschaften der Komplexverbindungen werden häufig zur qualitativen und quantitativen Bestimmung von Stoffen ausgenutzt. Mit verschiedenen komplexbildenden Stoffen sind infolge der unterschiedlichen Beständigkeit der Komplexe sehr genaue komplexchemische Maßanalysen möglich. Derartige komplexchemische Maßanalysenverfahren werden unter der Bezeichnung **Komplexometrie** zusammengefaßt.

Viele Metallverbindungen bilden mit verschiedenen Stoffen schwerlösliche Komplexverbindungen. Dadurch sind Fällungsreaktionen möglich, die bei der gravimetrischen Analyse infolge der mitunter recht hohen relativen Molekülmasse der Komplexverbin-

① Wie werden Verbindungen bezeichnet, die aus einem Protein und einem biochemisch aktiven, peptidfremden Bestandteil zusammengesetzt sind?

② Welche peptidfremden Bestandteile können an Proteine gebunden sein?

③ Stellen Sie eine Reaktionsgleichung für die Bildung von Natriumtetrahydroxoaluminat auf!

dungen sehr genaue Ergebnisse ermöglichen. Komplexverbindungen finden auch in der Technik vielfach Verwendung. In einigen modernen Waschmitteln sind Polyphosphate enthalten, die durch Komplexbildung das Wasser enthärten. Auch in der Industrie dienen derartige Stoffe mitunter zur Enthärtung des Kesselspeisewassers.
Die Eigenschaft einiger Stoffe, Metallverbindungen unter Komplexbildung aufzulösen, wird auch zum Aufschluß von Erzen beziehungsweise Mineralien genutzt. So erfolgt der Aufschluß des Bauxits zur Aluminiumherstellung unter Bildung des Natriumtetrahydroxoaluminats. Ein weiteres großtechnisches Verfahren ist die Zyanid-Laugerei zur Goldgewinnung. Große Bedeutung haben Komplexverbindungen als Katalysatoren in der chemischen Industrie, insbesondere bei der Herstellung von Petrolchemikalien und von Plasten, erlangt. Zusätze bestimmter Komplexverbindungen zu Kraftstoffen erhöhen deren „Klopffestigkeit". Die Löslichkeit von Silberhalogeniden in thiosulfathaltigen Lösungen wird beim Fixieren im fotografischen Prozeß angewandt. ③

Der fotografische Prozeß 51

Fotomaterial

Zu den **Fotomaterialien** gehören fotografische Filme, Platten und Papiere. Sie bestehen aus einer lichtempfindlichen Schicht, die auf einen Schichtträger aufgebracht ist. Als Schichtträger dienen vor allem Folien, Glas und Papier. Die lichtempfindliche Schicht wird im allgemeinen aus einer Emulsion von Silberbromid in Gelatine hergestellt. Zur Erhöhung der Empfindlichkeit gegenüber Licht verschiedener Wellenlängen enthält die Emulsion noch Sensibilisatoren. Um eine gleichbleibend gute Qualität innerhalb eines bestimmten Zeitraumes zu gewährleisten, werden außerdem Stabilisatoren zugesetzt, die die Haltbarkeit des Materials erhöhen. Bei Negativmaterial wird der Schichtträger häufig auf der Rückseite mit einer reflexionsmindernden Schicht versehen oder grau gefärbt. Die Emulsionsschicht ist durch einen dünnen Gelatineschutzfilm vor Beschädigung geschützt (Abb. 45).

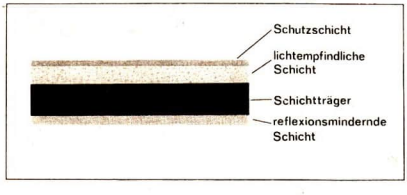


Abb. 45 Fotomaterial besteht aus mehreren Schichten.

Chemische Reaktionen beim fotografischen Prozeß

Die fotochemische Reaktion bei der Fotografie läuft in der lichtempfindlichen Schicht ab, die Silberbromid enthält (Abb. 46).
Im Kristallgitter des Silberbromids sind an einigen Stellen Bromid-Ionen durch Sulfid-Ionen ersetzt, so daß im Silberbromid der lichtempfindlichen Schicht Spuren von Silbersulfid auftreten. Die Sulfid-Ionen entstehen durch Schwefelabscheidung aus der Gelatine. Sie bilden Störstellen im Kristallgitter des Silberbromids und erhöhen die Empfindlichkeit der Schicht gegenüber Licht.
Bei der **Belichtung** findet eine fotochemische Reaktion statt. Die Energie des sichtbaren Lichts genügt, um aus dem Silberbromid elementares Brom abzuspalten. Das entstehende Brom wird von der Gelatine absorbiert. Der Übergang von Bromid-Ionen in Brommoleküle ist mit einer Elektronenabgabe verbunden.

$$2\,Br^- \xrightarrow{Licht} Br_2 + 2\,e^-$$

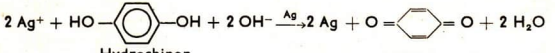
Diese Elektronen wandern im Kristallgitter des Silberbromids, bis sie auf Störstellen von Sulfid-Ionen stoßen. In unmittelbarer Nähe der Störstellen im Kristallgitter erfolgt die Entladung der Silber-Ionen.

$$Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag$$

Die Anzahl der so gebildeten Silberkeime ist jedoch gering. Es entsteht ein latentes (nicht sichtbares) Bild.

▶ **Durch Belichtung werden Spuren von Silberbromid in elementares Silber umgewandelt.** ① ②

Aus dem latenten Bild entsteht durch **Entwickeln** ein sichtbares Bild. Die Entwicklerlösungen enthalten als wirksamen Stoff schwache, meist organische Reduktionsmittel, zum Beispiel Hydrochinon. Der Entwicklungsprozeß ist eine Redoxreaktion, bei dem metallisches Silber katalytisch wirkt: ③

■ 

Hydrochinon Chinon

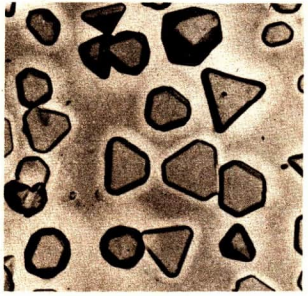


Abb. 46 In der Mikroaufnahme der fotografischen Schicht sind die Silberbromidkristalle zu erkennen.

① Die Zersetzung von Silberbromid unter Lichteinwirkung verläuft in zwei Teilreaktionen. Welche der beiden Teilreaktionen ist die fotochemische Reaktion?

② Nennen Sie weitere Beispiele für fotochemische Reaktionen!

③ Inwiefern ist das Entwickeln eine Redoxreaktion?

④ Wie lautet der Name der Verbindung $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$? Stellen Sie die Reaktionsgleichung für die Bildung der Verbindung aus Silberchlorid und Natriumthiosulfat auf!

Infolge der katalytischen Wirkung des Silbers läuft die Reaktion an den Stellen der lichtempfindlichen Schicht bevorzugt ab, an denen Silberkeime vorliegen. Die Masse des abgeschiedenen Silbers vergrößert sich dabei auf das 10^{10}fache. Wegen der feinen Verteilung wirkt das Silber schwarz. An schwach belichteten Stellen des Filmes entsteht beim Entwickeln nur wenig metallisches Silber. Dadurch bilden sich auf dem Material die Grautöne der Schicht.

▶ **Durch das Entwickeln wird hauptsächlich an den belichteten Stellen der lichtempfindlichen Schicht Silberbromid zu elementarem Silber reduziert.**

Nach dem Entwickeln liegt ein sichtbares Bild vor, das aber noch unbelichtetes Silberbromid enthält. Das unbelichtete Silberbromid muß entfernt werden, weil sonst bei Lichteinwirkung sehr bald Nachschwärzung infolge Zersetzung von Silberbromid auftreten würde. Die Beseitigung des Silberbromids erfolgt durch **Fixieren.** Dazu wird das Fotomaterial mit Natriumthiosulfat (Fixiersalz) behandelt. Es entstehen verschiedene Thiosulfatoargentat-Komplexverbindungen, vorwiegend aber wasserlösliches Natrium-bis(thiosulfato)argentat(I); ④

$$Ag^+ + 2\,S_2O_3^{2-} \longrightarrow [Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$$

▶ **Durch das Fixieren wird das unbelichtete Silberbromid durch Komplexbildung aus der lichtempfindlichen Schicht herausgelöst.**

Das Fixieren führt zu einem lichtbeständigen, aber lichtverkehrten Bild, dem Negativ (Abb. 48, S. 147). Von diesem Negativ können anschließend Positive hergestellt werden (Abb. 47, S. 146).

Die **Farbfotografie** beruht auf den gleichen Grundlagen wie die Schwarzweißfotografie. Im Farbfilm sind drei Silberbromid-Gelatine-Schichten mit organischen Farbkomponenten und Sensibilisatoren so kombiniert, daß jede Schicht auf einen Bereich des Spektrums (blauviolett, gelbgrün und rotorange) reagiert. Die Mischung der drei Farbanteile ergibt die anderen Farbanteile.

Herstellung von Fotomaterial in der Deutschen Demokratischen Republik

Die Herstellung des Fotomaterials setzt neben großen wissenschaftlichen Kenntnissen auch unter den Bedingungen des wissenschaftlich-technischen Fortschritts noch sehr viel Erfahrung voraus. Die Industrie in der Deutschen Demokratischen Republik bestimmt durch die Qualität ihrer Fotomaterialien das Weltniveau mit. Sie verdankt ihre Stellung einer umsichtigen Weiterentwicklung ihrer Erzeugnisse und durch die Arbeit einer großen Anzahl qualifizierter Facharbeiter, Ingenieure und Wissenschaftler. Auf

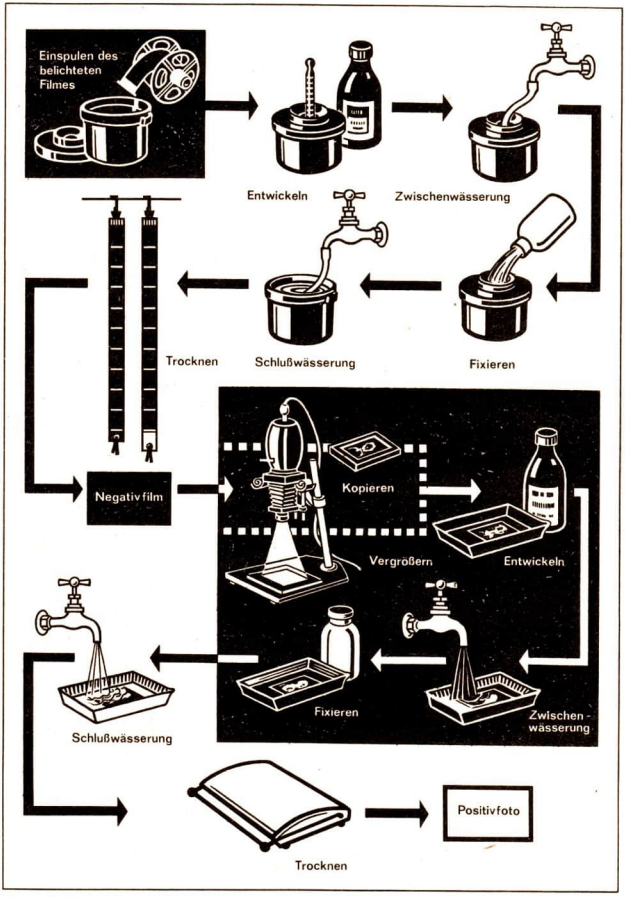


Abb. 47 Die Verarbeitung von fotografischem Material erfolgt durch mehrere Arbeitsgänge. ① ② ③

① Vergleichen Sie die Arbeiten, die zur Herstellung eines Negativs und eines Positivs notwendig sind!

② Weshalb muß das Fotomaterial nach einzelnen Verarbeitungsstufen gewässert werden?

③ 1 l Fixiersalzlösung ist verbraucht, wenn etwa 15 Kleinbildfilme fixiert werden. In der Lösung sind dann rund 5 g Silber enthalten. Welche Masse Silberbromid wird von 1 l Fixiersalzlösung gelöst?

④ Erläutern Sie die Bedeutung der Fotografie in der Gegenwart und Zukunft?

dem Weltmarkt sind neben Kinofilmen vor allem technische Fotomaterialien, wie Röntgenfilme und verschiedene Reproduktionsmaterialien, besonders gefragt. Die chemische Industrie der Deutschen Demokratischen Republik hat im Rahmen der Spezialisierung innerhalb des Rates für Gegenseitige Wirtschaftshilfe besondere Aufgaben bei der Herstellung von Fotomaterialien, insbesondere bei der Herstellung von Farbfilmen, erhalten. ④

Fotomaterial wird in der Deutschen Demokratischen Republik im VEB Filmfabrik Wolfen, Fotochemisches Kombinat, hergestellt. Dieses Kombinat mit seinen Betriebsteilen in Wolfen, Berlin, Dresden und Wernigerode gehört zu den größten Chemiewerken der Deutschen Demokratischen Republik. Die Fotomaterialien aus der Deutschen Demokratischen Republik sind unter dem Warenzeichen ORWO bekannt. ORWO-Produkte haben großen Anteil an der Außenwirtschaft der Deutschen Demokratischen Republik. Die Erzeugnisse dieses Industriezweiges werden in über 60 Staaten exportiert. Das Warenzeichen ORWO hat in der Welt einen guten Ruf.

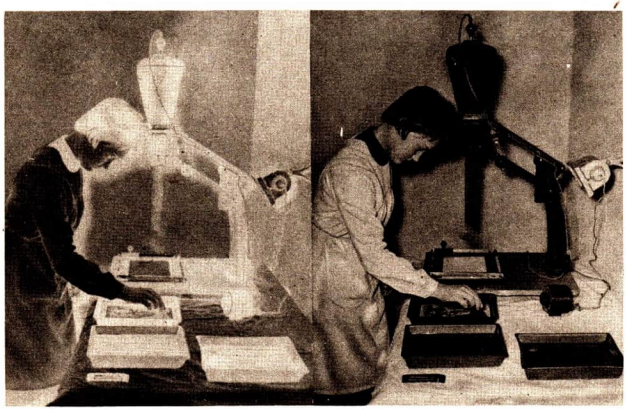


Abb. 48 Das Negativ ist ein lichtverkehrtes Bild.

Die Rohstoffgrundlage für die Erzeugung von Fotomaterialien in der Deutschen Demokratischen Republik besteht vor allem im Silberanteil des Sangerhausener Kupferschiefers und der Freiberger Bleierze. Wenn auch der Bedarf der Industrie aus diesen Erzen und aus den Silberrückständen der Entwicklungsanstalten noch für Jahre gedeckt werden kann, steigt der Bedarf an Fotomaterial stärker als die Herstellung von Silber an. Das Fotomaterial der Zukunft wird deshalb nicht mehr allein aus Silberhalogenid-Emulsionen bestehen. Schon jetzt gibt es einige organische Stoffe, die ebenfalls zur Herstellung lichtempfindlicher Schichten verwendet werden können, doch reicht die Qualität der damit hergestellten Materialien noch nicht in allen Fällen an die jetzt üblichen Filme und Fotopapiere heran. Es ist abzusehen, daß in den nächsten Jahren für viele Zwecke neuartige Fotomaterialien verwendet werden.

Wiederholung und Übung 52

1. Nennen Sie die Bestandteile von Komplexverbindungen!
2. Welche Grundvorstellungen liegen dem Modell der koordinativen Bindung zugrunde?
3. Erläutern Sie die Entstehung von Hybridorbitalen!
4. Weshalb ist die Chemie der wäßrigen Salzlösungen nur ein Sonderfall der Chemie der Komplexsalzlösungen?
5. Wie kann die Beständigkeit eines Komplexes charakterisiert werden?
6. Nennen Sie Komplexverbindungen, die in der lebenden Natur vorkommen!
7. Nennen Sie Beispiele für die Anwendung von Komplexverbindungen in Wissenschaft und Technik!
8. Informieren Sie sich in den Tageszeitungen und im Statistischen Jahrbuch der Deutschen Demokratischen Republik über den gegenwärtigen Stand der Herstellung von Fotomaterial in der Deutschen Demokratischen Republik!

Praktikum

Jede chemische Reaktion läuft mit einer bestimmten Geschwindigkeit ab, die durch die Zustandsgrößen Temperatur und Konzentration beziehungsweise Druck sowie außerdem durch Katalysatoren beeinflußt werden kann. Es ist charakteristisch für chemische Reaktionen, daß sie im allgemeinen in einem geschlossenen System zu einem chemischen Gleichgewicht führen – einem Zustand, in dem Ausgangsstoffe und Reaktionsprodukte in bestimmten Konzentrationsverhältnissen nebeneinander vorliegen.
Bei einem Vergleich der chemischen Reaktionen findet man, daß sie sich auf wenige Reaktionsarten zurückführen lassen, wie **Säure-Base-Reaktion, Redoxreaktion, Löse- und Fällungsreaktion, Komplexbildungsreaktion, Substitution, Addition, Eliminierung.**
Diese Einteilung der chemischen Reaktionen schließt nicht aus, daß manche chemische Reaktionen mehreren Reaktionsarten zuzuordnen sind. Es gibt aber keine typisch anorganisch-chemischen oder organisch-chemischen Reaktionen. Die Einteilung der verschiedenen chemischen Reaktionen nach Reaktionsarten liegt dem Praktikum zugrunde.
Jede im Praktikum durchzuführende Aufgabe ist nur dann sinnvoll, wenn sie exakt geplant, rationell durchgeführt und sorgfältig ausgewertet wird. Vor der Durchführung der Experimente sind deshalb folgende Fragen zu beantworten:
Welches Ziel wird mit dem Experiment verfolgt?
Auf welchem Wege kann dieses Ziel erreicht werden?
Welche Gesetzmäßigkeiten wirken unter den gewählten Bedingungen?
Welche Teiloperationen erfordert das Experiment?
Welche Geräte und Chemikalien sind zur Durchführung des Experiments notwendig?
Welche Gefahren können bei der Durchführung des Experiments auftreten?
Welche Arbeitsschutzmaßnahmen müssen getroffen werden?
Die Experimente sind streng nach der vorausgeplanten Schrittfolge durchzuführen. Alle Beobachtungen, wie Niederschläge, Färbungen und Wärmeeffekte, sind zu protokollieren; die Meßgrößen bei quantitativen Experimenten in das Protokoll einzutragen. Verläuft das Experiment nicht planmäßig oder treten unvorhergesehene Gefahren auf, dann muß das Experiment sofort abgebrochen werden.
Die Auswertung des Experiments besteht einmal in der Formulierung der abgelaufenen Reaktionen und in der Auswertung der Meßgrößen, zum anderen aber in der Verallgemeinerung von einzelnen Sachverhalten auf allgemeine Zusammenhänge.

Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration

34 ▼ Jodwasserstoffsäure verschiedener Konzentration wird mit Wasserstoffperoxid oxydiert. Es ist jeweils die Zeit zu messen, bis zu der eine bestimmte Jodmenge entstanden ist. ①

35 ▼ Die Oxydation von Jodwasserstoffsäure wird mit Wasserstoffperoxidlösungen verschiedener Konzentration wiederholt. Auch hier wird die Zeit bis zum Erreichen einer bestimmten Jodkonzentration in der Lösung gemessen (↗ ▼ 1, S. 167).

Die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion ist von der Konzentration aller an der Reaktion beteiligten Stoffe abhängig. Die Reaktionsgeschwindigkeit einer chemischen Reaktion ist der Differentialquotient der Konzentration nach der Zeit (Experimente 34 und 35).

Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur

36 ▼ Jodwasserstoffsäure wird mit Wasserstoffperoxid oxydiert. Die Ausgangsstoffe werden vor Beginn der Reaktion auf 20 °C, 30 °C und 40 °C erwärmt. Die Zeit bis zum Erreichen einer bestimmten Jodkonzentration in der Lösung wird gemessen (↗ ▼ 2, S. 168).

Die Reaktionsgeschwindigkeit einer chemischen Reaktion ist von der Temperatur abhängig (Experiment 36). Sie verdoppelt bis verdreifacht sich im allgemeinen bei Temperaturerhöhung um 10 °C.

Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Größe der Oberfläche

37 ▼ Je 0,1 g Magnesiumpulver beziehungsweise Magnesiumspäne werden in je 15 ml 1 n Salzsäure gegeben. Die Zeit bis zur vollständigen Reaktion des Magnesiums ist zu messen. ② ③

Bei heterogenen Systemen hängt die Reaktionsgeschwindigkeit von der Größe der Phasengrenzfläche ab, an der die Ausgangsstoffe miteinander in Kontakt stehen und an der die chemischen Reaktionen stattfinden (Experiment 37). Außerdem wird die Reaktionsgeschwindigkeit von der Geschwindigkeit des Antransportes von Teilchen des Ausgangsstoffes an die Phasengrenze und des Abtransportes von Reaktionsprodukten von der Phasengrenze entscheidend beeinflußt. Im Gegensatz zu chemischen Reaktionen in homogenen Systemen kann man daher in heterogenen Systemen die Reaktionsgeschwindigkeit durch Rühren, Schütteln und Kneten der reagierenden Stoffe erhöhen.

Einfluß von Katalysatoren auf die Reaktionsgeschwindigkeit

38 ▼ Eine 10 M%ige Wasserstoffperoxidlösung wird mit einer Spatelspitze Mangan(IV)-oxid versetzt. ④ ⑤

Katalysatoren verändern die Reaktionsgeschwindigkeit einer chemischen Reaktion. Das chemische Gleichgewicht dieser Reaktion wird dadurch schneller oder langsamer erreicht. Die Katalysatoren haben aber keinen Einfluß auf die Lage eines chemischen Gleichgewichts (Experiment 38). Sie werden bei der Reaktion nicht verbraucht.

① Begründen Sie, warum die Reaktion zwischen Jodwasserstoffsäure und Wasserstoffperoxid eine Redoxreaktion ist?

② Welches Volumen 1 n Salzsäure ist theoretisch zur Auflösung von 0,1 g Magnesium erforderlich?

③ Welches Volumen konzentrierte Salzsäure (37 M%ig; $\varrho = 1{,}19\ g \cdot ml^{-1}$) braucht man zur Herstellung von 200 ml 1 n Salzsäure?

④ Die Reaktion zwischen Wasserstoffperoxid und Mangan(IV)-oxid kann zur Herstellung von Sauerstoff im Labor benutzt werden. Stellen Sie weitere Methoden zur Gewinnung von Sauerstoff im Labor und in der Industrie zusammen!

⑤ Informieren Sie sich über Möglichkeiten, Wasserstoffperoxid zu stabilisieren! Versuchen Sie die Wirkungsweise der Stabilisatoren zu erklären!

⑥ Stellen Sie die Reaktionsgleichung für diese chemische Reaktion auf! Geben Sie dabei als Reaktionsprodukt $[Fe(SCN)_4]^{3-}$ an! Formulieren Sie für diese Reaktion die Gleichung für das Massenwirkungsgesetz!

⑦ Diskutieren Sie die Veränderung des Dissoziationsgrades beim Verdünnen und die Wirkung gleichioniger Zusätze!

Einstellung des chemischen Gleichgewichts

39 ▼ Äthansäure wird mit Äthanol verestert. Die Reaktion wird durch Titration der noch vorhandenen Äthansäure mit Natriumhydroxidlösung nach einer Reaktionszeit von 0 min, 10 min, 20 min, 40 min und 80 min verfolgt.

40 ▼ Äthansäureäthylester wird verseift. Die Reaktion wird durch Titration der gebildeten Äthansäure mit Natriumhydroxidlösung nach einer Reaktionszeit von 0 min, 10 min, 20 min, 40 min und 80 min verfolgt (↗ ▼ 3, S. 169).

Chemische Reaktionen führen in geschlossenen Systemen im allgemeinen zu einem chemischen Gleichgewicht, bei dem die Reaktionsgeschwindigkeiten der Hin- und Rückreaktion dem Betrage nach gleich sind (Experimente 39 und 40).

Verschiebung der Lage des chemischen Gleichgewichts

41 ▼ In einem kleinen Becherglas gibt man zu 5 ml Wasser, das mit 1 Tropfen verdünnter Salzsäure angesäuert ist, 3 Tropfen 0,1 m Eisen(III)-chloridlösung und 6 Tropfen 0,1 m Ammoniumthiozyanatlösung. Man verdünnt nun die Lösung, bis die Rotfärbung in eine schwache Gelbfärbung umgeschlagen ist. Anschließend wird die Lösung geteilt. Ein Teil dieser Lösung wird mit einigen Tropfen Eisen(III)-chloridlösung, ein weiterer Teil mit einigen Tropfen Ammoniumthiozyanatlösung versetzt. ⑥

Durch Erhöhung der Konzentration eines Ausgangsstoffs oder Verringerung der Konzentration eines Reaktionsprodukts kann die Lage eines chemischen Gleichgewichts zugunsten der Reaktionsprodukte verschoben werden. Die Größe der Gleichgewichtskonstanten ändert sich dabei nicht. Bei Temperaturänderung dagegen ändert sich die Gleichgewichtslage und damit auch die Gleichgewichtskonstante (Experiment 41). ⑦

Säure-Base-Reaktionen 54

42 In 3 Erlenmeyerkolben werden jeweils 20 ml einer 0,1 n Äthansäurelösung pipettiert. Bei der ersten Probe ist Methylrot, bei der zweiten Lackmus und bei der dritten Phenolphthalein als Indikator zu verwenden. Die Proben werden mit 0,1 n Natriumhydroxidlösung titriert. ① ② ③ ④

43 Die unbekannte Masse einer Säure (z. B. Salzsäure, Schwefelsäure, Äthansäure) in einer Säurelösung ist durch Titration mit 0,1 n Natriumhydroxidlösung zu bestimmen (↗ 4, S. 171).

44 **Vorsicht!** Etwa 0,5 g Phenol werden mit 1 ml Wasser vermischt. Dem Gemisch ist unter Umschütteln verdünnte Natriumhydroxidlösung in kleinen Anteilen zuzugeben. Das Reaktionsprodukt wird tropfenweise mit konzentrierter Salzsäure versetzt. Eine Lösung von 0,5 g Phenol in 10 ml Wasser ist mit Unitestpapier auf den pH-Wert zu prüfen. ⑤ ⑥

45 Ein Gemisch von 0,5 g Anilin und 1 ml Wasser wird unter Umschütteln mit verdünnter Salzsäure in kleinen Anteilen versetzt. Zum Reaktionsprodukt wird tropfenweise konzentrierte Natriumhydroxidlösung zugegeben. ⑦

Säure-Base-Reaktionen sind Reaktionen mit Protonenübergang. Eine wichtige Säure-Base-Reaktion ist die Neutralisation. Bei der Neutralisation reagieren Wasserstoff-Ionen und Hydroxid-Ionen zu Wasser. Ist an der Reaktion eine schwache Säure oder schwache Base beteiligt, dann geht der Wasserbildung noch die Dissoziation dieser Säure oder Base voraus (Experiment 44 und 45). In der entstehenden Salzlösung sind die Ionen des Salzes frei beweglich. Der Zusammentritt der Anionen und Kationen zum Ionengitter erfolgt erst bei der Kristallisation des Salzes.
Bei Salzlösungen, die sich von schwachen Säuren beziehungsweise Basen ableiten, wird durch Hydrolyse undissoziierte Säure beziehungsweise Base gebildet. Die Lösungen dieser Salze reagieren daher im allgemeinen nicht neutral.
Neutralisation und Hydrolyse sind entgegengesetzt gerichtete Reaktionen:

■ $$HX + B^+ + OH^- \underset{\text{Hydrolyse}}{\overset{\text{Neutralisation}}{\rightleftharpoons}} H_2O + B^+ + X^-$$

schwache Säure — starke Base — Ionen des Salzes

Redoxreaktionen 55

46 In einem Verbrennungsrohr wird Kupfer (Kupferspäne oder -draht) im Luftstrom erhitzt. Anschließend ist die Löslichkeit des Reaktionsprodukts in Salzsäure zu untersuchen.

47 Ein Schwermetallsulfid oder sulfidisches Erz, wie Eisenkies oder Bleiglanz, wird im Luftstrom erhitzt.

48 Ein stöchiometrisches Gemisch von Kupferspänen oder Eisenfeilspänen mit Schwefelpulver ist im Reagenzglas zu erhitzen.

49 In Reagenzgläsern werden Proben von Zink, Eisen, Magnesium oder Kupfer mit 1 n anorganischen Säuren versetzt. ⑧

50 **Vorsicht!** Zink beziehungsweise Kupfer ist in einer geschlossenen Apparatur mit konzentrierter Salpetersäure umzusetzen.

① Welchen pH-Wert hat eine 0,1 n Äthansäurelösung?

② In welchem pH-Bereich liegt der Äquivalenzpunkt bei der Titration von Äthansäure mit Natriumhydroxidlösung?

③ Welcher Indikator ist für die Titration geeignet?

④ Wenden Sie auf die Dissoziation des Indikators das Massenwirkungsgesetz an und diskutieren Sie daran die Wirkungsweise der Indikatoren!

⑤ Welchen pH-Wert hat eine wäßrige 0,5 m Phenollösung?

⑥ Welche chemischen Eigenschaften des Phenols können zu seiner Isolierung aus einem Stoffgemisch mit Kohlenwasserstoffen ausgenutzt werden?

⑦ Vergleichen Sie die basischen Eigenschaften von Anilin und Ammoniak!

⑧ Erläutern Sie die Experimente an Hand der elektrochemischen Spannungsreihe!

⑨ Wozu wird Kupfer(II)-oxid bei der Elementaranalyse verwendet?

51 In einem Reagenzglas wird Kupfer(II)-sulfatlösung mit einem Überschuß an Zinkpulver vermischt und durchgeschüttelt.

52 **Vorsicht!** In einem Verbrennungsrohr wird Kupfer(II)-oxid in Draht- oder Pulverform im Wasserstoffstrom oder Stadtgasstrom erhitzt.

53 Eine Mischung aus 1 g Kupfer(II)-oxid und 0,1 g Holzkohle ist in einem schwerschmelzbaren Reagenzglas mit Stopfen und Gasableitungsrohr zu erhitzen. Das gebogene Gasableitungsrohr taucht in eine Vorlage mit Kalziumhydroxidlösung. ⑨

54 Eine Kupfer(II)-chloridlösung wird in einem U-Rohr mit Seitenansätzen bei einem Strom von etwa 0,1 A (Gleichrichter und Regelwiderstand) unter Verwendung von Kohleelektroden elektrolysiert. Das Reaktionsprodukt an der Anode ist mit Kaliumjodidstärkepapier zu untersuchen.

55 Angesäuerte frisch bereitete etwa 0,1 m Eisen(II)-sulfatlösung wird mit etwa 0,1 m Kaliumpermanganatlösung versetzt. Dem Reaktionsprodukt ist 1 m Natriumhydroxidlösung bis zur basischen Reaktion zuzugeben.

56 Angesäuerte frisch bereitete etwa 0,1 m Eisen(II)-sulfatlösung ist mit etwa 0,1 m Kaliumdichromatlösung zu versetzen. Anschließend wird 1 m Natriumhydroxidlösung zugegeben.

57 Zu einer angesäuerten etwa 0,1 m Kaliumdichromatlösung wird Äthanol gegeben und die Mischung erwärmt.

58 Ein Gemisch aus Kupfer(II)-sulfatlösung und Methanol wird erwärmt.

59 Jeweils 1 ml 1 m Kaliumbromid- beziehungsweise 0,1 m Kaliumjodidlösung werden mit 0,5 ml Chlorwasser und 1 ml Tetrachlormethan versetzt und kräftig geschüttelt.

Redoxreaktionen sind chemische Reaktionen, bei denen Elemente der reagierenden Stoffe ihre Oxydationszahl verändern.
Die Oxydationszahl eines Elements gibt Art und Anzahl der elektrischen Ladungen an, die einem freien oder in einer Verbindung vorliegendem Element zukommen. Zu ihrer Ermittlung werden alle Verbindungen unabhängig von den tatsächlichen Bin-

dungsverhältnissen als Stoffe mit Ionenbeziehung betrachtet. Die Summe der Oxydationszahlen aller Elemente, die am Aufbau einer Verbindung beteiligt sind, ist gleich Null. ① ②

■ Salpetersäure HNO_3: $\overset{+1}{H}\ \overset{+5}{N}\ \overset{-2}{O_3}$

Redoxreaktionen bestehen immer aus einer Einheit von zwei Teilreaktionen: der Oxydation und der Reduktion. Oxydation ist die Teilreaktion, bei der die Oxydationszahl eines Elements größer wird. Reduktion ist die Teilreaktion, bei der die Oxydationszahl eines Elements kleiner wird.
Die Oxydation eines Stoffes ist nur möglich, wenn ein anderer Stoff gleichzeitig reduziert wird. Oxydationsmittel sind Stoffe, bei denen die Oxydationszahl eines Elements bei einer chemischen Reaktion kleiner wird. Stoffe, bei denen die Oxydationszahl eines Elements bei einer chemischen Reaktion größer wird, sind Reduktionsmittel.
Die Summe der Änderungen der Oxydationszahlen von Oxydations- und Reduktionsmittel bei einer Redoxreaktion ist immer gleich Null.

■ Reaktion von Kupfer mit halbkonzentrierter Salpetersäure (Experiment 50).

Oxydation: $\overset{\pm 0}{Cu} \longrightarrow \overset{+2}{Cu^{2+}} + 2\,e^- \quad | \cdot 3$

Reduktion: $\overset{+5}{HNO_3} + 3\,H^+ + 3\,e^- \longrightarrow \overset{+2}{NO} + 2\,H_2O \quad | \cdot 2$

Redoxreaktion: $\underset{\text{Reduktionsmittel}}{3\,\overset{\pm 0}{Cu}} + \underset{\text{Oxydationsmittel}}{2\,\overset{+5}{HNO_3}} + 6\,H^+ \rightleftharpoons 3\,\overset{+2}{Cu^{2+}} + 2\,\overset{+2}{NO} + 4\,H_2O$

Die Teilreaktionen einer Redoxreaktion können zeitlich nicht voneinander getrennt werden; sie können lediglich bei elektrochemischen Reaktionen (galvanische Elemente) räumlich getrennt an den Elektroden ablaufen (Experiment 54). ③
Jeder Stoff kann als Oxydationsmittel und auch als Reduktionsmittel wirken: In der elektrochemischen Spannungsreihe sind die Elemente nach ihrem elektrochemischen Potential angeordnet. Danach kann ein Element gegenüber einem anderen mit negativerem Potential als Oxydationsmittel und gegenüber einem mit positiverem Potential als Reduktionsmittel auftreten. Die Funktion eines Stoffes als Oxydationsmittel oder als Reduktionsmittel hängt vom jeweiligen Reaktionspartner ab.

Substitution, Addition, Eliminierung 56

Substitution

60 ▼ 0,1 m Kupfer(II)-sulfatlösung wird mit Ammoniaklösung versetzt. ④

61 ▼ Zu 0,5 ml Toluol sind 10 Tropfen einer 10 M%igen Lösung von Brom in Tetrachlormethan zu geben. Nach eingetretener Entfärbung ist das Gemisch auf etwa 60 °C zu erwärmen.
Über die Mündung des Glases ist ein Streifen angefeuchtetes Unitestpapier zu halten.

① Vergleichen Sie die Reaktion zwischen Kupfer(II)-Verbindungen und Methanal mit der Reaktion zwischen Fehlingscher Lösung und Glukose!

② Stellen Sie die Oxydationszahlen der Elemente in folgenden Stoffen (bzw. Ionen) fest: Wasser, Wasserstoffperoxid, Ammoniak, Chlorwasserstoff, Distickstoffpentoxid, Nitrat-, Sulfat-, Permanganat-, Chromat-Ion!

③ Nennen Sie Beispiele für technische Elektrolysen!

④ Weshalb lassen sich Aquokomplexe leicht in Amminkomplexe überführen?

⑤ Erläutern Sie den Reaktionsmechanismus der Substitution von Wasserstoff durch Brom in Benzol!

62 ▼ **Vorsicht!** 0,5 ml Benzol, 1 Spatelspitze Eisenfeilspäne und 10 Tropfen einer 10 M%igen Lösung von Brom in Tetrachlormethan werden im Reagenzglas erwärmt. Die gasförmigen Reaktionsprodukte sind mit Indikatorpapier zu prüfen. ⑤

63 ▼ Eine Wasserglaslösung wird mit verdünnter Salzsäure angesäuert.

64 ▼ **Vorsicht! Schutzbrille!** Eine Kaliumchromatlösung wird mit konzentrierter Schwefelsäurelösung tropfenweise bis zum Überschuß versetzt. Die Farbe des Reaktionsprodukts ist zu beachten.

Bei **Substitutionen** findet ein Austausch von Atomen oder Atomgruppen in Molekülen beziehungsweise Ionen der Ausgangsstoffe statt. So findet bei Komplexverbindungen häufig in wäßriger Lösung ein Ligandenaustausch statt (Experiment 60).
Das chemische Gleichgewicht solcher Substitutionsreaktionen liegt auf der Seite der Reaktionsprodukte, wenn die Komplexzerfallskonstante des komplexen Ausgangsstoffes größer ist als die des komplexen Reaktionsprodukts.

$$[Z(L_1)] + L_2 \rightleftarrows [Z(L_2)] + L_1$$

Bei Reaktionen zwischen Stoffen mit Atombindungen im Molekül werden bei der Substitution Atombindungen in den Molekülen gelöst und anschließend andere neu geknüpft (Experiment 61).

$$R{-}X + Y \rightleftarrows R{-}Y + X$$

Die Atombindung in den Molekülen des Stoffes R—X kann dabei unter Bildung von Radikalen oder unter Bildung von Ionen gespalten werden:

■ $R{-}X \rightleftarrows R\cdot + \cdot X$

$R{-}X \rightleftarrows R^{\oplus} + |X^{\ominus}$

$R{-}X \rightleftarrows |R^{\ominus} + X^{\oplus}$

Zur Ausbildung neuer Atombindungen müssen die Substituenten entweder Radikale enthalten oder Ionen mit einer Elektronenlücke beziehungsweise einem freien Elektronenpaar besitzen.

■ $R{-}H \rightleftarrows R\cdot + \cdot H$

$R\cdot + \cdot\overline{Cl}| \rightleftarrows R{-}\overline{Cl}|$

■ $R{-}\overline{Cl}| \rightleftarrows R^{\oplus} + |\overline{Cl}|^{\ominus}$

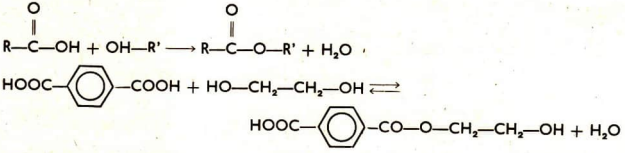
$R^{\oplus} + {}^{\ominus}|\overline{O}H \rightleftarrows R{-}\overline{O}H$

Den Substitutionsreaktionen können auch die Kondensationsreaktionen zugeordnet werden.

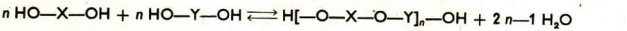
Bei Kondensationsreaktionen entstehen aus niedrigmolekularen Ausgangsstoffen Reaktionsprodukte, die eine höhere relative Molekülmasse als die Ausgangsstoffe besitzen. Daneben treten niedrigmolekulare Stoffe als Nebenprodukte auf.

Kondensationsreaktionen laufen in mehreren Reaktionsschritten ab, wobei der erste immer eine Addition ist. Nach einer Umlagerung erfolgt dann die Eliminierung eines niedrigmolekularen Stoffes.

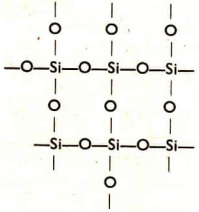
Am häufigsten sind an Kondensationen Stoffe beteiligt, deren Teilchen Hydroxylgruppen enthalten. Die Kondensation verläuft dann unter Bildung von Wasser. Die folgende Reaktionsgleichung beschreibt summarisch die Vorgänge:



Wenn in den Molekülen der Ausgangsstoffe mehr als eine kondensationsfähige Gruppe enthalten ist, können makromolekulare Stoffe mit ketten-, ring- oder netzförmigen Strukturen entstehen (Polykondensation): ①



Eine netzförmige Struktur ergibt sich bei der Polykondensation von Kieselsäure H_4SiO_4:



Addition und Eliminierung

65 **Vorsicht!** Fette, in Tetrachlormethan gelöst, Benzin, Benzol und fette Öle werden in Reagenzgläsern mit Lösungen von Brom in Tetrachlormethan geschüttelt. ②

66 Stadtgas wird in einem Standzylinder mit Bromwasser versetzt. ③

67 Wasserfreies Kupfer(II)-sulfat ist in destilliertem Wasser aufzulösen.

68 Zu 5 ml Äthanal ist in einem Erlenmeyerkolben 1 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure zu geben. Der Kolben muß dabei von außen gekühlt werden. Nach längerem Stehen ist mit Wasser kräftig durchzuschütteln.

① Wieviel Hydroxylgruppen müssen in jedem Molekül mindestens vorhanden sein, damit sich bei Kondensationen kettenförmige oder vernetzte Makromoleküle bilden können?

② Unterscheiden Sie Fette von fetten Ölen! Was ist Benzin?

③ Woraus besteht Stadtgas?

④ Wie wird Äthen technisch hergestellt?

⑤ Leiten Sie aus dem Bindungszustand im Benzolmolekül und in den Molekülen der Alkene die unterschiedlichen chemischen Eigenschaften der betreffenden Stoffe ab!

⑥ Unter welchen Reaktionsbedingungen entstehen Radikale?

⑦ Erläutern Sie die Aussage, daß Elemente makromolekulare Stoffe sein können!

69 ▼ Schwefel ist im Reagenzglas langsam zu erhitzen.

70 ▼ Paraldehyd wird im Reagenzglas mit 1 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt und im Wasserbad erwärmt.

71 ▼ Äthen wird durch katalytische Wasserabspaltung aus Äthanol hergestellt. ④

72 ▼ Äthanol wird durch Überleiten über erhitztes Kupfer als Katalysator dehydriert (Abb. 49).

Additionen sind chemische Reaktionen, bei denen aus den Ausgangsstoffen nur ein Reaktionsprodukt entsteht. An die Atome, Ionen oder Moleküle des einen Ausgangsstoffes werden Atome, Ionen oder Moleküle des anderen Ausgangsstoffes angelagert. Zur Addition sind solche Stoffe befähigt, deren Teilchen über ein freies Elektron, ein freies Elektronenpaar oder eine Elektronenlücke verfügen (Experimente 65 und 67). Im zweiten Ausgangsstoff müssen dann Radikale oder Ionen mit einer Elektronenlücke beziehungsweise einem freien Elektronenpaar enthalten sein.

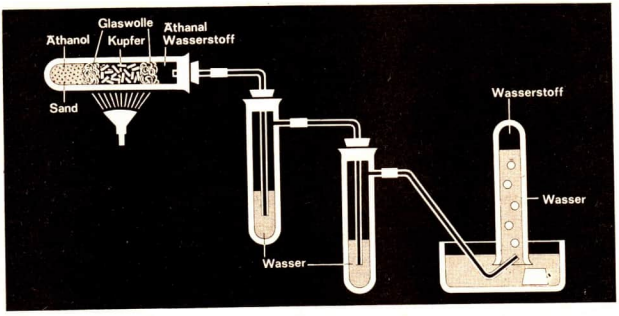


Abb. 49 Äthanol kann durch Dehydrierung in Äthanal umgewandelt werden. Bei der chemischen Reaktion wirkt Kupfer als Katalysator.

$R\cdot + \cdot X \rightleftarrows R{-}X$

$Cl\cdot + \cdot Cl \rightleftarrows Cl{-}Cl$

$R|^{+} + |\underline{\overline{X}}|^{-} \rightleftarrows R{-}\underline{\overline{X}}|$

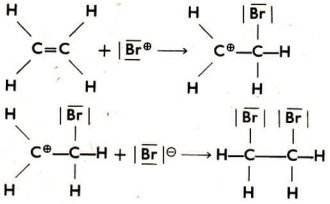
$H_3N| + H^{+} \rightleftarrows [NH_4]^{+}$

$|\underline{\overline{R}}^{+} + |X \rightleftarrows |\underline{\overline{R}}{-}X$

$Cu^{2+} + 4\,|NH_3 \rightleftarrows [Cu(NH_3)_4]^{2+}$

Additionen bei Stoffen mit Mehrfachbindungen im Molekül verlaufen nach einem radikalischen oder einem ionischen Reaktionsmechanismus (Experimente 65 und 66).

$|\underline{\overline{Br}}{-}\underline{\overline{Br}}| \longrightarrow |\underline{\overline{Br}}^{\oplus} + |\underline{\overline{Br}}|^{\ominus}$



Bei aromatischen Verbindungen finden Additionen nur unter besonderen Reaktionsbedingungen statt. ⑤ (↗ S. 157)

Auch Polymerisationen sind Additionsreaktionen, bei denen im allgemeinen aus einem niedrigmolekularen Ausgangsstoff ein makromolekulares Reaktionsprodukt entsteht. Stoffe können dann polymerisieren, wenn die Teilchen mindestens eine reaktionsfähige Mehrfachbindung enthalten (Experimente 68 und 70). Die Mehrfachbindung im Molekül kann zwischen zwei Kohlenstoffatomen oder auch zwischen einem Kohlenstoff- und einem Sauerstoffatom bestehen.

Die radikalische Polymerisation läuft nach einem Kettenmechanismus ab. ⑥ (↗ S. 157)

$R^{\cdot} + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow R{-}CH_2{-}CH_2\cdot$

$R{-}CH_2{-}CH_2^{\cdot} + n\,CH_2 = CH_2 \longrightarrow R{-}CH_2{-}CH_2{-}(CH_2{-}CH_2)_{n-1}{-}CH_2{-}CH_2\cdot$

$R{-}CH_2{-}CH_2{-}(CH_2{-}CH_2)_{n-1}{-}CH_2{-}CH_2\cdot + \cdot R \longrightarrow$

$R{-}CH_2{-}CH_2{-}(CH_2{-}CH_2)_{n-1}{-}CH_2{-}CH_2{-}R$

Auch von Elementen sind makromolekulare Stoffe bekannt. Nichtmetalle können aus Makromolekülen bestehen (Experiment 69). Die Metallgitter sind ebenfalls Beispiele für Makromoleküle in Elementen. ⑦ (↗ S. 157)

Eliminierungen sind chemische Reaktionen, bei denen aus Molekülen der Ausgangsstoffe Atome oder Atomgruppen abgespalten werden (Experimente 71 und 72; Dehydrierungsreaktionen, Dehydratisierungsreaktionen.)

$H_3C{-}CH_3 \rightleftarrows H_2C{=}CH_2 + H_2$ (Dehydrierung von Äthan)

$H_3C{-}CH_2Cl \rightleftarrows H_2C{=}CH_2 + HCl$ (Eliminierung von Chlorwasserstoff aus Äthylchlorid)

Chemie und wissenschaftlich-technischer Fortschritt

Wissenschaftlich-technischer Fortschritt – Hauptfaktor der Entwicklung der Volkswirtschaft in der Deutschen Demokratischen Republik 57

Die Entwicklung von Wissenschaft und Technik führt gegenwärtig auf einigen Gebieten zu Ergebnissen, die richtungweisend für neue Wege in Forschung und Produktion sind. Der Prozeß der Veränderung in Wissenschaft und Technik und seine Wirksamkeit in der Produktion wird unter dem Begriff **wissenschaftlich-technischer Fortschritt** zusammengefaßt. Der wissenschaftlich-technische Fortschritt ist durch evolutionäre und revolutionäre Veränderungen gekennzeichnet. Die revolutionären Veränderungen in der Entwicklung von Wissenschaft, Technik und Produktion sind Merkmale der wissenschaftlich-technischen Revolution. Sie bestehen

in der Umwandlung der Energiebereitstellung durch Anwendung von Kernenergie,
in der Mechanisierung und Automatisierung der Produktion und
in der fortschreitenden Chemisierung der Volkswirtschaft.

Diese Veränderungen, die auf längere Zeit Wachstum und Struktur der sozialistischen Volkswirtschaft in der Deutschen Demokratischen Republik beeinflussen, sind planmäßig voranzutreiben.
Der wissenschaftlich-technische Fortschritt dient in der Deutschen Demokratischen Republik vorrangig der Vervollkommnung und kontinuierlichen Entwicklung der Volkswirtschaft und somit der weiteren Erhöhung des materiellen und kulturellen Lebensniveaus des Volkes. Die Verwirklichung des wissenschaftlich-technischen Fortschritts stellt hohe Anforderungen an die Werktätigen in der Produktion, an die Wissenschaftler und Techniker. Durch die Wissenschaft wird die Entwicklung der Produktivkräfte entscheidend beeinflußt. Die Entwicklung der Produktivkräfte bezieht sich vor allem auf die weitere Erhöhung des Anteils der geistigen Arbeit und die Verringerung körperlicher Tätigkeiten. Moderne industrielle Anlagen und Fertigungsverfahren ermöglichen unter sozialistischen Produktionsverhältnissen eine Anreicherung der Arbeitsprozesse mit Elementen schöpferisch-geistiger Tätigkeit.
Nur unter den Bedingungen der sozialistischen Produktionsverhältnisse kann der wissenschaftlich-technische Fortschritt in seiner ganzen Breite und Vielfalt wirksam werden. Die Sozialistische Einheitspartei Deutschlands und die Regierung der Deutschen Demokratischen Republik widmen der Realisierung des wissenschaftlich-technischen Fortschritts große Aufmerksamkeit. Mit der brüderlichen Hilfe der Sowjetunion und auf der Grundlage sowjetischer Erfahrungen und Ergebnisse konnten in der Volkswirt-

schaft der Deutschen Demokratischen Republik in Forschung und Produktion bedeutsame Erfolge errungen werden. Gegenwärtig besteht eine der wichtigsten Aufgaben darin, die allseitige Zusammenarbeit der sozialistischen Staaten zu entwickeln und auf dem Gebiet von Wissenschaft und Technik weitere Erfolge zu sichern. ①

Die Verwirklichung des wissenschaftlich-technischen Fortschritts ist für die sozialistische Gesellschaft ein fester Bestandteil der ökonomischen Entwicklung und damit ein wichtiger politischer Faktor in der Auseinandersetzung zwischen Sozialismus und Imperialismus.

Im Gegensatz zur Nutzung der wissenschaftlich-technischen Entwicklung im Imperialismus zur Steigerung der Profite weniger Monopolunternehmen kommt der wissenschaftlich-technische Fortschritt im Sozialismus allen Werktätigen zugute. Durch die enge Verbindung der Errungenschaften des wissenschaftlich-technischen Fortschritts mit den Vorzügen der sozialistischen Gesellschaftsordnung entwickelt sich ein Wechselverhältnis zwischen allen Bereichen der sozialistischen Gesellschaft, das ein rasches Wachstum der Volkswirtschaft sichert. ②

Der Anteil der Chemie am wissenschaftlich-technischen Fortschritt in der Deutschen Demokratischen Republik 58

In der Volkswirtschaft der Deutschen Demokratischen Republik nimmt die chemische Industrie einen bedeutenden Platz ein. Die Deutsche Demokratische Republik ist ein Land mit einer großen wissenschaftlichen Tradition und einer kampferprobten Arbeiterklasse. In der chemischen Industrie der Deutschen Demokratischen Republik sind etwa 10% der Werktätigen beschäftigt. Die chemische Industrie umfaßt etwa 15% der industriellen Bruttoproduktion in der Deutschen Demokratischen Republik.

Die schnelle Entwicklung der chemischen Industrie ermöglicht die Erweiterung und Verbesserung der Rohstoffbasis, die Steigerung der Arbeitsproduktivität in allen Zweigen der Volkswirtschaft und die Versorgung der Bevölkerung mit hochwertigen Konsumgütern. Durch die Einführung moderner chemisch-technischer Verfahren und die ständige Erhöhung des technischen Niveaus vorhandener Produktionsanlagen mittels umfassender Rationalisierung kann der steigende Bedarf an chemischen Erzeugnissen in ausreichender Menge und hoher Qualität mit ständig sinkenden volkswirtschaftlichem Aufwand gedeckt werden. Das setzt die Ausnutzung aller Möglichkeiten des wissenschaftlich-technischen Fortschritts voraus. Die chemische Industrie hat einen wesentlichen Beitrag zur Lösung der Hauptaufgabe bei der Entwicklung der Volkswirtschaft zu leisten, die in der weiteren Erhöhung des materiellen und kulturellen Lebensniveaus des Volkes auf der Grundlage eines hohen Entwicklungstempos der sozialistischen Produktion, der Erhöhung der Effektivität, des wissenschaftlich-technischen Fortschritts und des Wachstums der Arbeitsproduktivität besteht.

Ein Weg zur Lösung der Hauptaufgabe ist die Intensivierung der gesellschaftlichen Produktion. Dabei nimmt die Chemisierung der Volkswirtschaft einen besonderen Platz ein. Die Chemisierung der Volkswirtschaft ist durch folgende Merkmale gekennzeichnet:

Die Werkstoffgrundlage wird hinsichtlich Sortiment und Menge in allen Zweigen erweitert. Der Volkswirtschaft stehen damit hochwertige chemische Erzeugnisse zur Verfügung.

Die Arbeitsproduktivität wird durch den Einsatz chemischer Technologien und automatisierter Verfahren auch in anderen Bereichen der Volkswirtschaft gesteigert. Durch

① Informieren Sie sich in der Direktive des VIII. Parteitages der Sozialistischen Einheitspartei Deutschlands zum Fünfjahrplan über die Aufgaben für die chemische Industrie in den Jahren 1971 bis 1975!

② Nennen Sie Beispiele für die Durchsetzung des wissenschaftlich-technischen Fortschritts in verschiedenen Bereichen der Volkswirtschaft der Deutschen Demokratischen Republik!

Kopplung chemischer Prozesse mit anderen Prozessen, so mit Prozessen der mechanischen Fertigung und Weiterverarbeitung, können ganze Prozeßstufen eingespart werden.

Die Arbeitsproduktivität wächst dadurch, daß herkömmliche Grundmaterialien und Hilfsstoffe durch neuartige hochwertige Produkte ersetzt werden. Oft ist es so möglich, neue produktionsfördernde Arbeitsmittel herzustellen.

Durch die Verwendung von Plasten in der Konsumgüterindustrie, durch die Herstellung hochwertiger Waschmittel und Kosmetika, durch die Verbesserung der medizinischen Betreuung mit Hilfe neuer Heilmittel, wird das tägliche Leben eines jeden Menschen kulturvoller gestaltet.

Ausgehend von diesen Erkenntnissen wird in der sozialistischen Volkswirtschaft die begonnene Entwicklung der chemischen Industrie fortgesetzt. Das gilt für den Strukturwandel in der organisch-chemischen Industrie, wo im Jahre 1970 bereits mehr als ein Viertel der Gesamtmenge an organischen Verbindungen aus Erdöl gewonnen wurde.

Für die Beschleunigung des wissenschaftlich-technischen Fortschritts haben die Ergebnisse der Grundlagenforschung große Bedeutung. Die Grundlagenforschung ist entsprechend den Entwicklungsbedingunen der Deutschen Demokratischen Republik auf solche Teilgebiete zu konzentrieren, wie Erkundung, Erschließung und Nutzung der natürlichen Rohstoffquellen der Deutschen Demokratischen Republik, die Schaffung neuartiger Werkstoffe und die Verbesserung vorhandener Werkstoffe einschließlich der Grundlagen für den Korrosionsschutz und die Werkstoffprüfung;

das Auffinden neuer Wirkprinzipien der Stoffwandlung und -verarbeitung sowie die Erarbeitung von Berechnungsgrundlagen zur technischen Beherrschung der volkswirtschaftlich bedeutsamen Stoffwandlungsprozesse einschließlich der Stoffwandlung im Plasma.

Im Zusammenhang mit der planmäßigen proportionalen Entwicklung der Volkswirtschaft wird die Produktion der chemischen Industrie, der Metallurgie, der Glasindustrie und der keramischen Industrie erhöht. Der Prozeß der kontinuierlichen Entwicklung der Industrie schließt qualitative Veränderungen und Strukturwandlungen in den Industriezweigen und in den Territorien ein. Dabei kommt es zur Umgestaltung ehemals rückständiger Bezirke zu Industriebezirken durch den Aufbau moderner Großbetriebe, wie des VEB Petrolchemisches Kombinat Schwedt.

Die Ergebnisse der Grundlagenforschung müssen auch in der chemischen Industrie zur Lenkung des Energieverbrauchs führen. Es sind solche Verfahren zu entwickeln, bei denen die Differenz zwischen theoretischem Energiebedarf und tatsächlich notwendigem Energieeinsatz möglichst klein ist. Die rationelle Energieanwendung hat für die chemische Industrie bei der Herstellung energieintensiver Erzeugnisse besondere Bedeutung. Dazu werden für die Produktion von Grundchemikalien, in der Metallurgie, in der Glasindustrie, in der keramischen Industrie und in der Baustoffindustrie progressive Energieverbrauchsnormen entwickelt.

Die chemische Forschung und Produktion wird durch die verstärkte internationale Zusammenarbeit der sozialistischen Staaten gefördert. Das Komplexprogramm für die

weitere Vertiefung und Vervollkommnung der Zusammenarbeit und Entwicklung der sozialistischen ökonomischen Integration der Mitgliedsländer des Rates für Gegenseitige Wirtschaftshilfe enthält wichtige Vereinbarungen über die Kooperation mit den sozialistischen Staaten, vor allem mit der Sowjetunion. Innerhalb des Rates für Gegenseitige Wirtschaftshilfe und auf der Grundlage der Regierungsabkommen über wissenschaftlich-technische Zusammenarbeit ist die Deutsche Demokratische Republik in der Lage, entsprechend ihren spezifischen Bedingungen zur ökonomischen Stärkung der sozialistischen Staatengemeinschaft beizutragen. Innerhalb der vielfältigen Verflechtungen auf dem Gebiet der Forschungs- und Produktionskooperation in der chemischen Industrie haben sich zwischen der Deutschen Demokratischen Republik und anderen sozialistischen Staaten umfangreiche, weitgehende und komplexe Kooperationsbeziehungen herausgebildet. Schwerpunkte der internationalen Zusammenarbeit der chemischen Industrie der Deutschen Demokratischen Republik sind die vereinbarte Forschungs- und Produktionskooperation mit der Sowjetunion zur Entwicklung moderner Verfahren und Anlagen auf verschiedenen Gebieten der Petrolchemie sowie der Produktion von Plasten, Elasten und Faserstoffen. ①

Als wichtiges Ergebnis der wissenschaftlich-technischen Kooperation ist die Koordinierung der Fünfjahrpläne zwischen der Deutschen Demokratischen Republik und der Sowjetunion für die Jahre 1971 bis 1975 entstanden. Für die chemische Industrie wurden dabei Vereinbarungen über die gemeinsame Entwicklung und die Einführung hocheffektiver technologischer Prozesse, für die Produktion von Polyäthylen, synthetischem Kautschuk und anderer chemischer Produkte getroffen.

Beispiele sind die Hochdruckpolyäthylenanlage „Polymir 50", ein gemeinsames Vorhaben des Chemieanlagenbaus der Deutschen Demokratischen Republik und der Sowjetunion und die zwischen Böhlen in der Deutschen Demokratischen Republik und Záluží in der Tschechoslowakischen Sozialistischen Republik zu bauende Olefintrasse, durch die in Böhlen produziertes Äthylen zur Weiterverarbeitung nach Záluží transportiert wird. Am Bau eines großen Zellstoffwerkes in Ust-Ilimsk in der Sowjetunion beteiligen sich alle interessierten Mitgliedsländer des Rates für Gegenseitige Wirtschaftshilfe.

Zur Sicherung des wissenschaftlich-technischen Fortschritts wird die sozialistische Gemeinschaftsarbeit von Forschern, Konstrukteuren, Technologen, Ökonomen, Arbeitern und anderen Spezialisten der Produktion zur unabdingbaren Notwendigkeit. Das Bündnis der Arbeiterklasse mit der Intelligenz und anderen Schichten spielt bei der Durchsetzung des wissenschaftlich-technischen Fortschritts eine erstrangige Rolle.

Bei der Entwicklung einer effektiven Produktionsstruktur findet die chemische Industrie vielfältige Berücksichtigung. Zur Sicherung der planmäßigen proportionalen Entwicklung der Volkswirtschaft gehört die Entwicklung der Rohstoff- und Energiebasis, besonders die Nutzung der eigenen Rohstoffbasis und eine rationelle Erfassung, Rückführung und Verwendung der Sekundärrohstoffe.

In den nächsten Jahren sind die Voraussetzungen zur Stärkung der Rohstoffbasis für die sozialistische Volkswirtschaft, zur weiteren Verbesserung der Versorgung der Bevölkerung mit industriellen Konsumgütern und zur Erhöhung des Exports zu schaffen. Durch zunehmende Bereitstellung moderner Werkstoffe ist der Prozeß der Chemisierung der Volkswirtschaft fortzusetzen. Unter Berücksichtigung traditionell vorhandener Produktionsanlagen und im Hinblick auf die planmäßige proportionale Entwicklung der sozialistischen Volkswirtschaft werden die Erdölverarbeitung, die Produktion von Plasten, Elasten und Chemiefaserstoffen, agrochemischen Produkten und fotochemischen Materialien besonders entwickelt. Eine verstärkte Aufmerksamkeit wird dem Chemieanlagenbau gewidmet. Durch wesentliche Erhöhung der Arbeitsproduktivität im

① Informieren Sie sich im Komplexprogramm für die weitere Vertiefung und Vervollkommnung der Zusammenarbeit und Entwicklung der sozialistischen ökonomischen Integration der Mitgliedsländer des Rates für Gegenseitige Wirtschaftshilfe über die Aufgaben der chemischen Industrie bei der Zusammenarbeit der sozialistischen Staaten!

② Überlegen Sie, warum die Entwicklung von Plasten und Elasten eine Voraussetzung für die sozialistische Rationalisierung und damit für den wissenschaftlich-technischen Fortschritt ist!

Apparatebau ist die Leistungsfähigkeit des Chemieanlagenbaus zu erhöhen. Im einzelnen ergeben sich für die chemische Industrie in der Deutschen Demokratischen Republik folgende Aufgaben:

Petrolchemie: Durch die Verstärkung der petrolchemischen Basis ist vor allem eine Steigerung der Produktion von Plast- und Elastwerkstoffen zu erreichen. Die Erdölverarbeitung ist in den folgenden Jahren nahezu zu verdoppeln. Die Verwendung von Erdöl für die Weiterverarbeitung in der chemischen Industrie ist auf etwa 7% des Erdöleinsatzes zu erhöhen. Zur Sicherung der Rohstoffbasis für den weiteren Ausbau der chemischen Industrie werden in den nächsten Jahren Produktionsanlagen zur Erzeugung von jährlich 300000 t Äthylen und anderen petrolchemischen Grundstoffen gebaut. Mehr als 90% des Erdölimports in die Deutsche Demokratische Republik deckt die Sowjetunion und sichert so eine ständige Erweiterung der Erdölverarbeitung und eine beständige Grundlage für die Petrolchemie, die in den vergangenen Jahren in Schwedt, Leuna, Böhlen und Lützkendorf entstanden ist. Mit Hilfe des sowjetischen Erdöls werden in Schwedt und anderen Kombinaten der chemischen Industrie nicht nur Treibstoffe, Heiz- und Schmierstoffe erzeugt, sondern auch die Rohstoffe für Textilfarbstoffe, Möbel, Plasterzeugnisse, hochwertige Waschmittel und Farben hergestellt. Durch den Einsatz von Erdgas können darüber hinaus weitere Möglichkeiten für die Erhöhung der Rentabilität der chemischen Produktion geschaffen werden. Durch diese petrolchemische Basis sowie durch intensive Nutzung der vorhandenen Produktionsanlagen zur Herstellung von Kalziumkarbid ist die Bereitstellung von Rohstoffen für eine umfangreiche Steigerung der Produktion von Plast- und Elastwerkstoffen zu sichern.

Plaste und Elaste: Plaste und Elaste finden ständig neue Anwendungsbereiche in der Volkswirtschaft. Die Ergebnisse der Hochpolymerenchemie führen zu Plastwerkstoffen, die einen Vergleich mit den Metallen bestehen und in der Kombination mit Glasfaserstoffen und anderen Stoffen als Verbundwerkstoffe, später sogar als Baustoffe, eine große Zukunft bekommen können.
Vorrangig ist die planmäßige Verwirklichung des Polyurethan- und Polyesterprogramms. Damit sind die Voraussetzungen für die bessere Versorgung der verarbeitenden Zweige der Volkswirtschaft mit hochwertigen Plastwerkstoffen und Fasermaterialien gegeben. ②

Chemiefaserstoffe: Die Chemiefaserindustrie soll einen wesentlichen Teil der Faserstoffe für die Textilindustrie und den technischen Einsatz produzieren. Die Produktion von synthetischen Faserstoffen wird in den kommenden Jahren stark ansteigen. Mit der Inbetriebnahme der Produktionsanlagen für Polyesterfaserstoffe in Premnitz und Guben soll der mengenmäßig entscheidende Zuwachs und eine Verbesserung der Sortimentsstruktur erreicht werden. Die Produktion von Regeneratfaserstoffen ist mit den vorhandenen Kapazitäten weiterzuführen.

Agrochemie: Die Deutsche Demokratische Republik ist eines der traditionellen Länder in der Erzeugung von Kali- und Stickstoffdüngemitteln. Die Rohstoffbasis unserer Republik bietet hier günstige Voraussetzungen für die weitere Entwicklung der Produktion dieser Düngemittel. Auch in der Agrochemie sind auf der Grundlage der sozialistischen ökonomischen Integration der Deutschen Demokratischen Republik neue Produktionsanlagen für die Herstellung von Stickstoffdüngemitteln auf Erdgasbasis zu errichten.

Auf der Grundlage sowjetischer Erdgaslieferungen werden künftig Ammoniak und Harnstoff auf der Basis von Erdgas gewonnen. Weiterhin ist die Rekonstruktion vorhandener Anlagen zur Synthesegasproduktion geplant. Mit der Durchsetzung neuer Ausbringungsformen für Düngemittel (Flüssigdüngung) ist die industriemäßige Produktion in der Landwirtschaft zu vervollkommnen. ①

Neben der Düngemittelfabrik Schwedt (Oder), die auf Erdölbasis arbeitet, wird in Piesteritz in Zusammenarbeit mit anderen sozialistischen Staaten eine neue Anlage zur Herstellung von 300 000 t Ammoniak jährlich errichtet, die 2 Mio t Harnstoff und Ammoniumnitrat auf der Grundlage sowjetischen Erdgases produzieren soll. Eine weitere Senkung der Ernteverluste wird durch die Entwicklung hochwirksamer Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel möglich sein. Die Produktion von Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln, insbesondere von Herbiziden, ist durch Rationalisierung vorhandener Anlagen, Entwicklung neuer Arten und unter Nutzung der internationalen Arbeitsteilung zu erhöhen. Die Steigerung der agrochemischen Produktion wird den Übergang zu industriemäßigen Methoden sowie die Erhöhung des Mechanisierungsgrades der Feldarbeit rascher ermöglichen und die Intensivierung der landwirtschaftlichen Produktion beschleunigen.

Fotochemie: Die Fotochemie ist ein exportintensiver Zweig unserer Volkswirtschaft. Schwerpunkt der Entwicklung ist die Produktion von neuen fotochemischen Materialien, vor allem Farbfilmen, wobei die Forschung besonders auf die Sicherung der erforderlichen Qualitäten zu richten ist. Ein weiterer Bereich ist die Produktion von magnetischen Aufzeichnungsbändern für den Ausbau moderner Dokumentations- und Informationseinrichtungen. ②

Pharmazeutische Industrie: Auch die pharmazeutische Industrie hat innerhalb der Aufgaben für die chemische Industrie wichtige Ziele gesetzt bekommen. Die Aufgaben des Gesundheitswesens verlangen die Bereitstellung hochwertiger Medikamente vor allem gegen Herz- und Kreislauferkrankungen, Diabetes und rheumatische Erkrankungen. Aufgaben für die Forschung und Produktion und die Notwendigkeit echter Gemeinschaftsarbeit von Medizinern und anderen Wissenschaftlern ergeben sich auch aus der Forderung nach wirksamem Impfschutz gegen verschiedene Infektionskrankheiten, wo bereits erfolgreiche Ergebnisse bei der Einführung der Impfung gegen Masern vorliegen.

Leichtchemie und Haushaltchemie: In der Deutschen Demokratischen Republik bestehen viele Betriebe der chemischen Produktion, die Erzeugnisse für den Haushalt produzieren. Die in der Hauptaufgabe geforderte Steigerung der Produktion zur Sicherung der materiellen und kulturellen Bedürfnisse der Werktätigen stellt an diese Betriebe die Aufgabe, solche chemische Erzeugnisse zu produzieren, die die Hausarbeit erleichtern, wie hochwertige Reinigungsmittel, Plastgeräte, Folien. Die Leichtindustrie hat weiterhin die Aufgabe, durch Rationalisierungsmaßnahmen die Produktion von Lacken und Anstrichstoffen einmal zur Deckung des Bevölkerungsbedarfs und vor allem für den Korrosionsschutz zu steigern, um volkswirtschaftliche Werte zu erhalten.

① Vergleichen Sie die Düngung mit flüssigem Ammoniak und mit wäßriger Ammoniaklösung mit traditionellen Ausbringungsformen für Düngemittel!

② Inwiefern dient die Steigerung der Produktion fotochemischer Erzeugnisse dem Ausbau von Dokumentations- und Informationseinrichtungen?

Chemieanlagenbau: Dem Chemieanlagenbau kommen in den nächsten Jahren große Aufgaben zu. Es gilt, durch Rationalisierung die Arbeitsproduktivität im Apparate- und Anlagenbau zu erhöhen und vor allem die bis 1975 auf der Basis von Erdöl und Erdgas in Betrieb zu nehmenden Vorhaben durch die termingerechte Fertigstellung von Rohrleitungen weitgehend in Kooperation mit anderen sozialistischen Ländern zu errichten.

Zur Wissenschaftsorganisation: Die Nutzung der Wissenschaft als Produktivkraft verlangt eine effektive Organisation der wissenschaftlichen Arbeit, so in erster Linie die Voraussetzungen für eine rasche Überführung der Ergebnisse der Grundlagenforschung in die Produktion, zu schaffen. Die rasche Überleitung wissenschaftlicher Ergebnisse in die Produktion stellt aber auch an die Technologie hohe Anforderungen. Der moderne Produktionsprozeß in der chemischen Industrie und auch in anderen Industriezweigen verkörpert zunehmend angewandte wissenschaftlich-technische Erkenntnisse. Aufgabe der Wissenschaftsorganisation ist es, die hochproduktiven Anlagen bestmöglich auszunutzen und die Gemeinschaftsarbeit von Wissenschaftlern und Produktionsarbeitern zu entwickeln. Hier zeigt sich die notwendige Verflechtung von Wissenschaft und Produktion, die die Nutzung der Wissenschaft als Produktivkraft und den wissenschaftlich-technischen Fortschritt erfolgreich zu meistern ermöglicht.

Schülerexperimente

Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration bei der Reaktion von Kaliumjodid mit Wasserstoffperoxid

Aufgabe

1

Untersuchen Sie den zeitlichen Verlauf der Oxydation eines Jodids mit Wasserstoffperoxid!
Die Zeit bis zum Erreichen einer bestimmten Jodkonzentration in der Lösung bei verschiedenen Ausgangskonzentrationen von Jodid und Wasserstoffperoxid ist zu messen (ϑ = konst.).

Theoretische Grundlagen

$$2\,J^- \longrightarrow J_2 + 2\,e^- \qquad \text{Oxydation}$$

$$2\,H^+ + 2\,e^- + H_2O_2 \longrightarrow 2\,H_2O \qquad \text{Reduktion}$$

$$2\,J^- + H_2O_2 + 2\,H^+ \longrightarrow J_2 + 2\,H_2O \qquad \text{Redoxreaktion}$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist abhängig von der Konzentration der Jodid-Ionen, der Wasserstoff-Ionen und des Wasserstoffperoxids.
Es ist eine Reihe von Experimenten durchzuführen, bei denen die Ausgangskonzentrationen c_{J^-} und $c_{H_2O_2}$ variiert werden und jeweils die Zeit bis zum Erreichen einer bestimmten konstanten Jodkonzentration gemessen wird. Die gemessenen Zeiten sind näherungsweise den Reaktionsgeschwindigkeiten umgekehrt proportional. Die Gleichheit der Jodkonzentration bei den einzelnen Experimenten wird optisch im durchfallenden Licht (Fenster, beleuchtete Mattglasscheibe) mit Hilfe der Jodstärke-Reaktion festgestellt.

Geräte und Chemikalien

Reagenzglasgestell mit großen Reagenzgläsern
Meßzylinder (10 ml)
Stoppuhr

1 M%ige und 0,1 M%ige Kaliumjodidlösung (angesäuert mit verdünnter Salzsäure)
1 M%ige und 0,1 M%ige Wasserstoffperoxidlösung
1 M%ige Stärkelösung

Arbeitsanweisung

1. Versetzen Sie eine beliebige angesäuerte Kaliumjodidlösung mit einer Wasserstoffperoxidlösung, und setzen Sie 1 ml Stärkelösung zu! Verdünnen Sie nach 30 min diese Lösung mit so viel Wasser, daß die Lösung noch deutlich transparent ist, wenn sie im Reagenzglas gegen einfallendes Licht betrachtet wird! Diese Vergleichslösung ist vor dem Experiment bereitzustellen.
2. Stellen Sie in den Reagenzgläsern Reaktionsmischungen entsprechend Tabelle 19 her! Stellen Sie die Reagenzgläser jeweils in das Reagenzglasgestell neben die Vergleichslösung! Messen Sie die Zeiten vom Zusammengeben der Lösungen bis zum Erreichen der gleichen Farbintensität wie bei der Vergleichslösung!

Tabelle 19

Variation	Nr.	Zusammensetzung in ml						Reaktionszeit in s
		KJ 1 M%	KJ 0,1 M%	H_2O_2 1 M%	H_2O_2 0,1 M%	Stärke 1 M%	Wasser	
c_{J^-}	1	1	—	—	10	1	8	
	2	2	—	—	10	1	7	
	3	3	—	—	10	1	6	
	4	4	—	—	10	1	5	
$c_{H_2O_2}$	5	—	10	1	—	1	8	
	6	—	10	2	—	1	7	
	7	—	10	3	—	1	6	
	8	—	10	4	—	1	5	

Auswertung

1. Tragen Sie die gemessenen Reaktionszeiten in die Tabelle 19 ein!
2. Stellen Sie fest, welcher mathematische Zusammenhang zwischen den Konzentrationen der reagierenden Stoffe und der Reaktionsgeschwindigkeit besteht!
3. Tragen Sie die Reaktionszeiten als Funktion der Konzentration
   a) des Kaliumjodids und
   b) des Wasserstoffperoxids in Masseprozent auf!

Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur bei der Reaktion von Kaliumjodid mit Wasserstoffperoxid

Aufgabe

2 ▼ Untersuchen Sie die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Oxydation eines Jodids durch Wasserstoffperoxid von der Temperatur bei konstanten Ausgangskonzentrationen der reagierenden Stoffe!

Geräte und Chemikalien

großes Becherglas als Wasserbad
3 große Reagenzgläser
Meßzylinder (10 ml)
Stoppuhr

0,1 M%ige Kaliumjodidlösung (angesäuert mit verdünnter Salzsäure)
0,1 M%ige Wasserstoffperoxidlösung
1 M%ige Stärkelösung

Arbeitsanweisung

1. Füllen Sie
   a) in ein Reagenzglas 10 ml angesäuerte 0,1 M%ige Kaliumjodidlösung,
   b) in ein Reagenzglas 10 ml 0,1 M%ige Wasserstoffperoxidlösung und 1 ml 1 M%ige Stärkelösung und
   c) in ein Reagenzglas etwa 20 ml Vergleichslösung (↗ ▼ 1, S. 167)!
   Temperieren Sie die drei Lösungen im Wasserbad auf 20 °C!
2. Gießen Sie die Lösungen a) und b) zusammen, und messen Sie die Zeit bis zur gleichen Farbintensität wie bei der Vergleichslösung! Die Reagenzgläser verbleiben dabei im Wasserbad.
3. Wiederholen Sie die Operationen von 1. und 2. bei Wasserbadtemperaturen von 30 °C und 40 °C!

Auswertung

1. Erfassen Sie die Meßgrößen tabellarisch!
2. Berechnen Sie, um welchen Faktor sich die Reaktionsgeschwindigkeit für die chemische Reaktion bei Erhöhung der Temperatur von 20 °C auf 30 °C und von 30 °C auf 40 °C ändert!
3. Stellen Sie die Abhängigkeit der Reaktionszeiten von der betreffenden Temperatur grafisch dar!

Einstellung des chemischen Gleichgewichts bei der Veresterung und Verseifung

Aufgabe

3 ▼ Untersuchen Sie den zeitlichen Verlauf der durch Säure katalysierten Veresterung von Äthanol und Äthansäure sowie der durch Säure katalysierten Verseifung von Äthansäureäthylester!

Theoretische Grundlagen

$$CH_3COOH + HOC_2H_5 \underset{\text{Verseifung}}{\overset{\text{Veresterung}}{\rightleftharpoons}} CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit beider Reaktionen wird durch Wasserstoff-Ionen erhöht. Der Verlauf der Reaktion wird durch Titration der im Reaktionsgemisch zu verschiedenen Zeiten jeweils vorhandenen Menge an Äthansäure verfolgt.

Geräte und Chemikalien

Wasserbad
Thermometer
2 Schliffkolben (200 ml)
Bürette
Meßpipette (2 ml)
Erlenmeyerkolben

Äthansäurelösung
Äthanol
Äthansäureäthylester
konzentrierte Schwefelsäure
0,1 n Natriumhydroxidlösung
Phenolphthaleinlösung

Arbeitsanweisung

Veresterung:

1. Temperieren Sie in dem während des Experiments auf 60 °C gehaltenen Wasserbad 1 mol Äthansäure und 1 mol Äthanol in je einem Schliffkolben!
2. Vereinigen Sie in einem Schliffkolben die auf 60 °C temperierte Äthansäurelösung mit dem Äthanol! Fügen Sie 1 ml konzentrierte Schwefelsäure hinzu, schwenken Sie um und notieren Sie die Uhrzeit der Herstellung des Reaktionsgemischs!
3. Pipettieren Sie sofort nach Herstellung der Mischung 2 ml ab, überführen Sie diese in einen Erlenmeyerkolben! Stellen Sie den Schliffkolben lose verschlossen in das Wasserbad zurück!
4. Verdünnen Sie die abpipettierte Probe sofort mit etwa 50 ml kaltem destilliertem Wasser! Titrieren Sie mit 0,1 n Natriumhydroxidlösung bei Anwesenheit von Phenolphthalein als Indikator, und notieren Sie den Verbrauch der Natriumhydroxidlösung!
5. Pipettieren Sie wie unter 3. nach 10 min, 20 min, 40 min und 80 min jeweils 2 ml ab, und titrieren Sie die Proben wie unter 4!

Verseifung:

1. Führen Sie das Experiment analog den Operationen 1. bis 5. mit einer Mischung aus 1 mol Äthansäureäthylester, 1 mol Wasser und 1 ml konzentrierte Schwefelsäure durch!
2. Titrieren Sie die abpipettierten Proben nach 0 min, 10 min, 20 min, 40 min und 80 min. Da die Mischung zweiphasig ist, muß vor dem Abpipettieren jeweils umgeschüttelt werden. Die Probe ist jeweils der wäßrigen Phase zu entnehmen.

Auswertung

1. Berechnen Sie den Verbrauch an 0,1 n Natriumhydroxidlösung, die durch den Zusatz von Schwefelsäure verursacht wird! Subtrahieren Sie diese Größe von allen erhaltenen Meßgrößen!
2. Stellen Sie für die Veresterung und für die Verseifung den durch die jeweils vorhandene Menge an Äthansäure verursachten Verbrauch in Abhängigkeit von der Dauer des Experiments grafisch dar!
3. Diskutieren Sie die erhaltenen Kurven!
4. Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante der Reaktion unter der Annahme, daß die Volumenänderungen bei der Reaktion zu vernachlässigen sind!
5. Wie läßt sich die Lage des chemischen Gleichgewichts bei der Reaktion von Äthansäure mit Äthanol beeinflussen?
6. Welche Funktion hat die Schwefelsäure bei der Esterbildung?

7. Erläutern Sie die Begriffe Fette und Seifen!
8. Welche Bedeutung hat die Esterbildung und die Verseifung beim Stoffwechsel des Organismus?
9. Nennen Sie Beispiele für Ester, die in der Natur vorkommen!

Bestimmung der Masse einer Säure durch Neutralisationsanalyse

Aufgabe

Bestimmen Sie die Masse einer Säure in einer Säurelösung durch Titration mit einer 0,1 n Natriumhydroxidlösung!

Geräte und Chemikalien

Bürette (25 ml oder 50 ml)
Vollpipette (20 ml oder 25 ml)
Meßkolben (50 ml oder 100 ml)
3 Weithalserlenmeyerkolben oder Bechergläser (250 ml)
Thermometer
Spritzflasche mit destilliertem Wasser
0,1 n Natriumhydroxidlösung
Indikatorlösung (↗ S. 68)

Arbeitsanweisung

1. Überführen Sie die vorliegende Säuremenge in den Meßkolben, und füllen Sie mit destilliertem Wasser bis fast zur Eichmarke auf!
   Schütteln Sie gut um! Stellen Sie durch Kühlen oder Erwärmen die Lösung auf die Temperatur ein, die am Meßkolben als Eichtemperatur angegeben ist! Füllen Sie anschließend bis zur Eichmarke auf, und durchmischen Sie die Lösung durch mehrmaliges Umschwenken!
2. Entnehmen Sie aus dem Meßkolben mit der Vollpipette drei Proben und überführen Sie diese in die Erlenmeyerkolben beziehungsweise Bechergläser! Man lehnt während des Auslaufens die Pipettenspitze gegen die Gefäßwand. Vollpipetten werden nicht ausgeblasen. Die auslaufende Flüssigkeitsmenge entspricht dem Nennvolumen. Die Pipettenspitze bleibt dabei gefüllt.
3. Versetzen Sie die Proben mit 2 ··· 3 Tropfen Indikatorlösung; spülen Sie die Wandungen des Kolbens mit destilliertem Wasser nach! Das Gesamtflüssigkeitsvolumen beträgt danach ungefähr 100 ml.
4. Füllen Sie die Maßlösung in eine sorgfältig gereinigte Bürette! Achten Sie darauf, daß sich in der Lösung bis einschließlich der Hahnspitze keine Luftblasen befinden. Ist Luft enthalten, so läßt man etwas Lösung aus der Bürette in ein Reagenzglas auslaufen.
5. Lesen Sie den Füllstand der Bürette auf 0,01 ml genau ab!
6. Geben Sie die Maßlösung tropfenweise unter ständigem Umschwenken bis zum Indikatorumschlag zu der Probelösung! In der Nähe des Äquivalenzpunktes ist langsam zu titrieren und die Wandungen des Erlenmeyerkolbens sind mehrmals mit destilliertem Wasser abzuspülen.

7. Lesen Sie den Bürettenstand erneut ab, nachdem der Äquivalenzpunkt erreicht ist! Subtrahieren Sie davon den Ausgangsstand! Die Differenz ist das Volumen der zugetropften Maßlösung.
8. Wiederholen Sie die Operationen 3. bis 7. mit den beiden anderen Proben! Man kann hier die Maßlösung bis kurz vor dem Indikatorumschlag schneller zugeben, da aus der ersten Probe das benötigte Volumen schon verhältnismäßig genau bekannt ist.

Auswertung

1. Bilden Sie den Mittelwert aus dem Verbrauch an Maßlösung bei den drei Proben!
2. Berechnen Sie die Masse der Säure mit Hilfe der Formeln auf Seite 65!
3. Beachten Sie dabei, daß in einer titrierten Probe nur ein Viertel beziehungsweise ein Fünftel der Gesamtmenge an Säure (Meßkolbeninhalt) vorhanden war!
4. Inwiefern ist die Neutralisation eine Reaktion mit Protonenübergang?
5. Verläuft die Neutralisation exotherm oder endotherm?
6. Begründen Sie die Wahl der Indikatorlösung!

Register

A

Addition 149 157
Agrochemie 164
Aktinidenelemente 114
Aloxydierung 109
Ammoniaksynthese 41
Analysenlösung 63
Äquivalentmenge 37
Äquivalenzpunkt 62
Arrhenius, Svante 80
Atombindung 135
– koordinative Bindung 135
– π-Bindung 139
– σ-Bindung 137
Aufbauprinzip 111

B

Belichtung 144
Bildungsenthalpie 17
Bindung, koordinative 135
π-Bindung 129
σ-Bindung 137
Bleisammler 102
Brönsted, Nicolaus 80
Bronzen 127

C

Chemie, physikalische 9
Chemie und wissenschaftlich-technischer Fortschritt 159 ··· 165
Chemiefaserstoffe 163
Chemisierung der Volkswirtschaft 160
Chlorophyll 142
Chrom 129

D

Dissoziation 44
– des Wassers 44
– von Säuren und Basen 45
Dissoziationsgrad 54 55
Doppelschicht, elektrochemische 94

E

Elaste 163
Elektrochemie 77 ··· 108
Elektroden 93
– Metall–Metall-Ionen-Elektroden 93
– Graphitelektrode 84
– Kupferelektrode 85
Elektrodenpotential 94
Elektrodenreaktion 94
Elektrolyse 84
– von Kupfer(II)-chloridlösung 84
– von Kupfer(II)-sulfatlösung 85
– von Kaliumhydroxidlösung 86
– Schmelzflußelektrolyse des Aluminiumoxids 90
Elektrolyte 77
– echte 77
– potentielle 79
Elektronen 111
– Außenelektronen 114
– *d*-Elektronen 115
– *f*-Elektronen 111
– *p*-Elektronen 114

Elektronen, *s*-Elektronen 114
– Valenzelektronen 114
Elemente, galvanische 100
– Kupfer-Zink-Element 99
– *Leclanché*-Element 100
– Lokalelemente 105
– Primärelemente 100
– Sekundärelemente 102
– Trockenelement 101
Eliminierung 149 158
Energie, innere 12 13
Energieniveauschema 111
Enthalpie 16
– Bildungsenthalpie 17
– Reaktionsenthalpie 17
– Verbrennungsenthalpie 18
Enthalpieänderung 16
Enthalpiebestimmung 22
Entwickeln 131
Erze 124

F

Fällungsreaktion 74 149
Faraday, Michael 87
*Faraday*sche Gesetze 86
– Erstes *Faraday*sches Gesetz 86 88
– Zweites *Faraday*sches Gesetz 88 89
*Faraday*sche Konstante 89
Farbfotografie 145
Fixieren 145
Fortschritt, wissenschaftlich-technischer 159
Fotochemie 164
fotografischer Prozeß 143
– chemische Reaktionen 144
– Belichtung 144
– Entwickeln 144
– Fixieren 145
Fotomaterial 143
– Herstellung in der Deutschen Demokratischen Republik 145

G

Gas, ideales 39
– allgemeine Zustandsgleichung 39
Geschwindigkeitsgleichung 30
Geschwindigkeitskonstante 30
Gitterenthalpie 79
Gleichgewicht, chemisches 29 ··· 76
Gleichgewichtskonstante 50
– Basekonstante 50 51
– Säurekonstante 50 51
Gleichgewichtskonzentration 33
Guldberg, Cato Maximilian 35

H

Hämochromogen 142
Hess, Hermann Heinrich 25
Hybridisierung 137
– dsp^2-Hybridisierung 138
– d^2sp^3-Hybridisierung 138
– *sp*-Hybridisierung 138
– sp^3-Hybridisierung 138
Hydratation 78
Hydratationsenthalpie 79
Hydrolyse 60
– mit basischer Reaktion 60
– mit saurer Reaktion 61
Hydrolysegrad 61
Hydronium-Ion 82

I

Indikatoren 66
Ionenkristall 77

K

Kalorimetrie 20
Katalysatoren 32
Komplexbildungskonstante 140
Komplexbildungsreaktion 149
Komplex-Ionen 133
Komplexometrie 142
Komplexverbindungen 131 ··· 142
– Bestandteile 132
– chemische Bindung und Struktur 134
– Darstellung 131
– Eigenschaften 139
– Nomenklatur 133

Komplexzerfallskonstante 140
Kondensation 156
Koordinationszahl 132
Korrosion, elektrochemische 105
Korrosionsschutz 108
Kupfer 125 126 127

L

Lanthanidenelemente 114
Leitungsvorgänge, elektrische 83
Liganden 132
Lokalelement 105
Löslichkeit 71
– Veränderung durch gleichionige Zusätze 75
Löslichkeitsprodukt 71 72
Lösungsenthalpie 79

M

Maßanalyse 62
Massenwirkungsgesetz 32 34
– Anwendung auf die Dissoziation des Wassers 44
– Anwendung auf die Dissoziation von Säuren und Basen 50
– Anwendung auf die Konvertierung von Synthesegas 40
– Anwendung auf Lösungen von Komplexsalzen 140
– Anwendung auf heterogene Systeme 71
Masseprozent 37
Maßlösung 62
Messing 127
Metalle 124
Modelle, theoretische 134
Molarität 37
Molprozent 37
Monozelle 100

N

Nebengruppenelemente 111 ··· 130
Nernst, Walter 95
Neutralisation 58 59
Neutralisationsanalyse 66 171
Neutralisationskurve 68
Normalität 37
Normalwasserstoffelektrode 95

O

Orbitale 116
– *d*-Orbitale 111
– *f*-Orbitale 111
– *p*-Orbitale 111
– *s*-Orbitale 111
Oxydationsmittel 122
Oxydationszahl 114

P

Partialdruck 39
Partialstoffmenge 39
Partialvolumen 39
Pauling, Linus 137
Petrolchemie 163
Phase 29
*p*H-Skale 49
*p*H-Wert 46 47
– von Salzlösungen 60
– von starken und schwachen Säuren und Basen 51
Plastwerkstoffe 130
*Poggendorff*sche Kompensationsschaltung 96
Polykondensation 156
Polymerisation 158
Potential, elektrisches 94
Prozeßführung 14
– isobare 14 17
– isochore 14 16
Prozeßgrößen 15

R

Radikale 155
Raffination, elektrolytische 126
Rat für Gegenseitige Wirtschaftshilfe 161

Reaktion, chemische 9
– elektrochemische 84
– Energieumsatz 9
– Stoffumsatz 9
Reaktionsgeschwindigkeit 29 150
– der Hinreaktion 33
– der Rückreaktion 33
Reaktionswärme 7
Redoxpaare, korrespondierende 122
Redoxreaktion 149 152
– von Chrom- und Manganverbindungen 122
Reduktionsmittel 122
Reduktionsreaktionen 124 125
Rosten des Eisens 107
Röstprozeß 124
Röstreduktionsreaktion 125

S

Salze 77
– Auflösung in Wasser 77
– Lösungsenthalpie 79
Sammlertypen 104
Satz von *Hess* 25
Säure-Base-Theorie 80
Säuren und Basen 50 152
– Gleichgewichtskonstanten 50
– pH-Werte 50
– starke und schwache 51
Schülerexperimente 167 ··· 172
Spannungsreihe, elektrochemische 96
Standardpotentiale 95
Stoffgemische, Zusammensetzung 37
Stromschlüssel 99
Substitution 149 154 155
Synthesegas, Konvertierung 40
System, chemisches 9
– heterogenes 29
– homogenes 29

T

Thermochemie 9 ··· 28
Titration 62

U

Übergangselemente 114

V

Valenz-Bindungs-Methode 137
VEB Bergbau- und Hüttenkombinat „Albert Funk" Freiberg 126
Veresterung 169
Verseifung 169
Volumenprozent 37

W

Waage, Peter 35
Wärmelehre, 1. Hauptsatz 11
Wasser 44 77
– elektrolytische Dissoziation 44
– Ionenprodukt 44
Wassermoleküle 77
Wasserstoffbrückenbindungen 78
Werkstoffe 129
– metallische 130
– Plastwerkstoffe 130
Werner, Alfred 134
Wertigkeit 114

Z

Zellen, galvanische 95 99
Zellreaktion 100
Zellspannung 95
Zentralatom 132
Zentral-Ion 132
Zink 125 129

Abbildungsnachweis

Eckehard Grieshammer, Schöneiche bei Berlin (Innentitelbild); Humboldt-Universität Berlin (Abb. 43); Maximilian Seifert, Berlin (Abb. 48); VEB Filmfabrik Wolfen, Fotochemisches Kombinat (Abb. 46).

Periodensystem der Elemente (Langper

Periode	I. Hauptgruppe	II. Hauptgruppe	III. Nebengruppe	IV. Nebengruppe	V. Nebengruppe	VI. Nebengruppe	VII. Nebengruppe		VIII. Nebengruppe
1	1 1,008 2,1 **H** Wasserstoff								
2	3 6,94 1,0 **Li** Lithium	4 9,01 1,5 **Be** Beryllium							
3	11 22,989 0,9 **Na** Natrium	12 24,31 1,2 **Mg** Magnesium							
4	19 39,10 0,8 **K** Kalium	20 40,08 1,0 **Ca** Kalzium	21 44,96 1,3 **Sc** Skandium	22 47,90 1,5 **Ti** Titan	23 50,94 1,6 **V** Vanadin	24 51,996 1,6 **Cr** Chrom	25 54,94 1,5 **Mn** Mangan	26 55,85 1,8 **Fe** Eisen	27 58,93 1,8 **Co** Kobalt
5	37 85,47 0,8 **Rb** Rubidium	38 87,62 1,0 **Sr** Strontium	39 88,91 1,3 **Y** Yttrium	40 91,22 1,4 **Zr** Zirkonium	41 92,91 1,6 **Nb** Niob	42 95,94 1,8 **Mo** Molybdän	43 [99] 1,9 **Tc** Technetium	44 101,07 2,2 **Ru** Ruthenium	45 102,91 2,2 **Rh** Rhodium
6	55 132,91 0,7 **Cs** Zäsium	56 137,34 0,9 **Ba** Barium	57* 138,91 1,1 **La** Lanthan	72 178,49 1,3 **Hf** Hafnium	73 180,95 1,5 **Ta** Tantal	74 183,85 1,7 **W** Wolfram	75 186,2 1,9 **Re** Rhenium	76 190,2 2,2 **Os** Osmium	77 192,2 2,2 **Ir** Iridium
7	87 [223] 0,7 **Fr** Franzium	88 [226] 0,9 **Ra** Radium	89** [227] 1,1 **Ac** Aktinium	104 [260] **(Ku)** Kurtschatovium					

Schlüssel

Eigenschaften der Oxide:

basisch

ampholer

sauer

Edelgase

Elektronegativität

Farbe

Ordnungszahl

7 14,007 3,0 **N** Stickstoff

Name Symbol relative Atommasse

* Lanthanide

6	58 140,12 1,1 **Ce** Zer	59 140,91 1,1 **Pr** Praseodym	60 144,24 1,2 **Nd** Neodym	61 [147] **Pm** Promethium	62 150,3 1,2 **Sm** Samarium

** Aktinide

7	90 232,04 1,3 **Th** Thorium	91 [231] 1,5 **Pa** Protaktinium	92 238,03 1,7 **U** Uran	93 [237] 1,3 **Np** Neptunium	94 [242] 1,3 **Pu** Plutonium

Die re

odensystem)

			III. Hauptgruppe	IV. Hauptgruppe	V. Hauptgruppe	VI. Hauptgruppe	VII. Hauptgruppe	VIII. Hauptgruppe
								2 4,003 — He — Helium
			5 10,81 — 2,0 — B — Bor	6 12,01 — 2,5 — C — Kohlenstoff	7 14,007 — 3,0 — N — Stickstoff	8 15,999 — 3,5 — O — Sauerstoff	9 18,998 — 4,0 — F — Fluor	10 20,18 — Ne — Neon
	I. Nebengruppe	II. Nebengruppe	13 26,98 — 1,5 — Al — Aluminium	14 28,09 — 1,8 — Si — Silizium	15 30,97 — 2,1 — P — Phosphor	16 32,06 — 2,5 — S — Schwefel	17 35,45 — 3,0 — Cl — Chlor	18 39,95 — Ar — Argon
28 58,71 — 1,8 — Ni — Nickel	29 63,54 — 1,9 — Cu — Kupfer	30 65,37 — 1,6 — Zn — Zink	31 69,72 — 1,6 — Ga — Gallium	32 72,59 — 1,8 — Ge — Germanium	33 74,92 — 2,0 — As — Arsen	34 78,96 — 2,4 — Se — Selen	35 79,91 — 2,8 — Br — Brom	36 83,80 — Kr — Krypton
46 106,4 — 2,2 — Pd — Palladium	47 107,87 — 1,9 — Ag — Silber	48 112,40 — 1,7 — Cd — Kadmium	49 114,82 — 1,7 — In — Indium	50 118,69 — 1,8 — Sn — Zinn	51 121,75 — 1,9 — Sb — Antimon	52 127,60 — 2,1 — Te — Tellur	53 126,90 — 2,5 — J — Jod	54 131,30 — Xe — Xenon
78 195,09 — 2,2 — Pt — Platin	79 196,97 — 2,4 — Au — Gold	80 200,59 — 1,9 — Hg — Quecksilber	81 204,37 — 1,8 — Tl — Thallium	82 207,19 — 1,8 — Pb — Blei	83 208,98 — 1,9 — Bi — Wismut	84 209 — 2,0 — Po — Polonium	85 [210] — 2,2 — At — Astat	86 [222] — Rn — Radon

63 151,96 — Eu — Europium	64 157,25 — 1,1 — Gd — Gadolinium	65 158,92 — 1,2 — Tb — Terbium	66 162,50 — Dy — Dysprosium	67 164,93 — 1,2 — Ho — Holmium	68 167,26 — 1,2 — Er — Erbium	69 168,93 — 1,2 — Tm — Thulium	70 173,04 — 1,1 — Yb — Ytterbium	71 174,97 — 1,2 — Lu — Lutetium

95 [243] — 1,3 — Am — Amerizium	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] — Lr — Lawrenz ium

tiven Atommassen in eckigen Klammern beziehen sich auf das längstlebige gegenwärtig bekannte Isotop des betreffenden Elements.

Kurzwort: 03 12 52 Lehrb. Chemie Kl. 12
Schulpreis DDR: 3,75