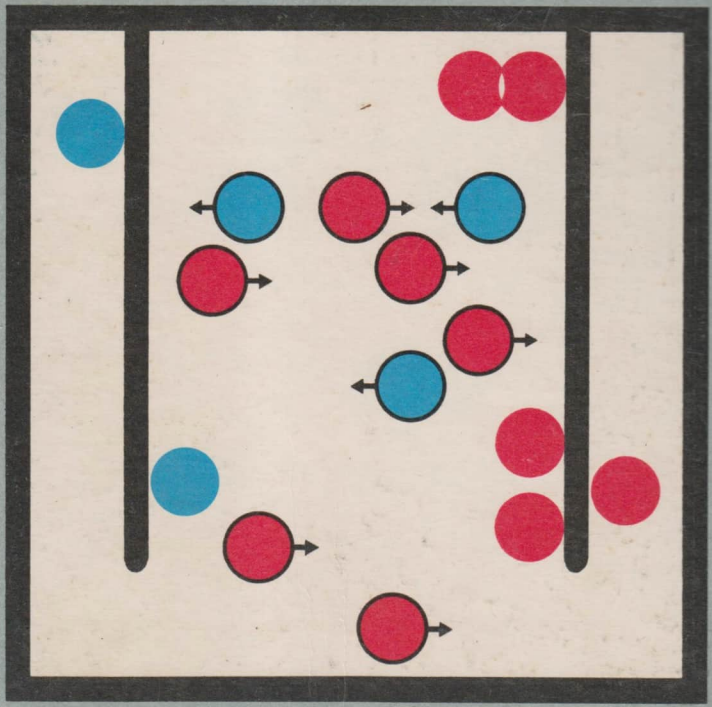
# CHEMIE

# 12



| | Kernladungszahl | Name | Symbol | K 1s | L 2s 2p | M 3s 3p 3d | N 4s 4p 4d 4f | O 5s 5p 5d 5f | P 6s 6p 6d | Q 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 | K 1s | L 2s 2p | M 3s 3p 3d | N 4s 4p 4d 4f | O 5s 5p 5d 5f | P 6s 6p 6d | Q 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 |

## Elektronenkonfiguration der Atome im Grundzustand

# CHEMIE

**Lehrbuch für Klasse 12**



**Volk und Wissen Volkseigener Verlag Berlin · 1970**

Autoren:

Horst Bartelt (Elektrochemie)
Ingomar Fitz (Thermochemie; Elemente der Nebengruppen)
Günther Furcht (Chemisches Gleichgewicht; Praktikum; Chemie in der wissenschaftlich-technischen Revolution)
Karl Heinig (Chemie in der wissenschaftlich-technischen Revolution)
Klaus-Dieter Schleinitz (Komplexverbindungen)

Vom Ministerium für Volksbildung der Deutschen Demokratischen Republik als Schulbuch bestätigt

1. Auflage
Ausgabe 1970
Lizenz Nr. 203 · 1000/70 (E)
ES 11 H
Redaktionelle Bearbeitung: Werner Trebing, Klaus Sommer
Zeichnungen: Waltraud Schmidt, Fritz Hampel
Ausstattung: Günter Runschke
Gesetzt aus der Gill
Gesamtherstellung: Grafischer Großbetrieb Völkerfreundschaft Dresden (III/9/1)
Redaktionsschluß: 10. Februar 1970
Bestell-Nr.: 03 12 51-1
Preis: 3,75

# Inhalt


**Thermochemie**

Seite

1 Stoffumsatz und Energieumsatz bei chemischen Reaktionen . . . . . 7
Chemische Reaktion und chemisches System *7* Innere Energie *8* . . . . .
2 Kalorimetrie . . . . . 9
*Richmann*sche Regel *9* Bildungswärme einer Verbindung *11* . . . . . .
3 Enthalpie und Enthalpieänderung . . . . . 14
Enthalpie *14* Bildungsenthalpie *16*
4 Der Satz von *Heß* . . . . . 17
Berechnung der Reaktionsenthalpien *17* Berechnung der Bildungsenthalpien *18*
5 Wiederholung und Übung . . . . . 19

**Chemisches Gleichgewicht**

6 Zusammensetzung von Stoffgemischen . . . . . 21
7 Reaktionsgeschwindigkeit von Gasreaktionen . . . . . 22
8 Massenwirkungsgesetz . . . . . 26
9 Zustandsänderung von Gasen . . . . . 30
10 Konvertierung von Synthesegas . . . . . 32
11 Oxydation von Schwefeldioxid . . . . . 35
12 Ammoniaksynthese . . . . . 37
13 Dissoziation des Wassers . . . . . 40
14 Die pH-Skale . . . . . 42
15 Starke und schwache Säuren und Basen . . . . . 45
Gleichgewichtskonstanten von Säuren und Basen *45* pH-Werte von starken und schwachen Säuren und Basen *46* Dissoziationsgrad *49*
16 Pufferlösungen . . . . . 50
17 Indikatoren . . . . . 52
18 Neutralisation und Hydrolyse . . . . . 54
Neutralisation *54* Hydrolyse *55*
19 Hydrolysegleichgewichte . . . . . 57
20 Neutralisationskurven . . . . . 60
21 Das Löslichkeitsprodukt . . . . . 64
Löslichkeit von Salzen *64* Löslichkeitsprodukt und Löslichkeit *65* Fraktionierte Fällung der Silberhalogenide *67* Veränderung der Löslichkeit durch gleichionige Zusätze *68*
22 Wiederholung und Übung . . . . . 68

Seite

**Elektrochemie**

23 Elektrolyte . . . . . 69
Säuren, Basen und Salze *69* Dipolcharakter des Wassermoleküls *70* Auflösung von Salzen in Wasser *71* Potentielle Elektrolyte *72* Weiterentwicklung der Begriffe Säure und Base *73*
24 Elektrolyse von Kupfer(II)-chlorid . . . . . 74
25 Potentialbildung an Elektroden . . . . . 75
26 Elektrochemische Spannungsreihe der Metalle . . . . . 77
27 Aufbau galvanischer Elemente . . . . . 80
28 Primärelemente . . . . . 82
29 Sekundärelemente . . . . . 83
Aufbau von Sekundärelementen *83* Ladung der Zelle *84* Entladung der Zelle *84* Wirkungsgrad des Bleisammlers *85*
30 Elektrochemische Korrosion . . . . . 86
Korrosion durch Bildung von Lokalelementen *86* Korrosion durch verschiedene Metalle *87* Korrosion an Stellen unterschiedlicher Belüftung *88* Korrosionsschutz *89*
31 *Faraday*sches Gesetz . . . . . 90
32 Technische Elektrolysen . . . . . 92
Schmelzflußelektrolyse von Aluminiumoxid *92* Elektrolyse von Lösungen der Alkalimetallchloride *94*
33 Wiederholung und Übung . . . . . 96

**Elemente der Nebengruppen**

34 Atombau von Nebengruppenelementen . . . . . 97
Aufbauprinzip *97* Elektronenkonfiguration in den Atomen der Nebengruppenelemente *97* Arten von Nebengruppenelementen *100* Stabilität von halbbesetzten und vollbesetzten Orbitalen *100*
35 Eigenschaften und Stellung der Nebengruppenelemente im Periodensystem der Elemente . . . . . 101
Valenzelektronen *101* Eigenschaften *101* Vergleichende Betrachtung von Haupt- und Nebengruppenelementen *102*
36 Redoxreaktionen . . . . . 105
Erweiterter Redoxbegriff *105* Korrespondierende Redoxpaare *106* Redoxreaktionen von Chrom- und Manganverbindungen *106*
37 Herstellung von Metallen . . . . . 109
Erzeugung von Roheisen *110* Erzeugung von Zink *110* Erzeugung von Kupfer *111*
38 Eigenschaften und Verwendung einiger Nebengruppenelemente . . . . . 112
Eigenschaften der Metalle *112* Verwendung einiger Metalle der Nebengruppenelemente *112* Gegenüberstellung von metallischen und nichtmetallischen Werkstoffen *115*
39 Wiederholung und Übung . . . . . 116

**Komplexverbindungen**

40 Darstellung von Komplexverbindungen . . . . . 117
41 Bestandteile von Komplexverbindungen . . . . . 118

Seite

**42** Nomenklatur von Komplexverbindungen . . . . . 119
**43** Chemische Bindung und Struktur bei Komplexverbindungen . . . . . 120
Die koordinative Bindung *121* Die Valenz-Bindungs-Methode *123*
**44** Eigenschaften von Komplexverbindungen . . . . . 126
Ionen in wäßriger Lösung *126* Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf Lösungen von Komplexsalzen *126*
**45** Komplexverbindungen in Natur und Technik . . . . . 128
**46** Der fotografische Prozeß . . . . . 129
Fotomaterial *129* Chemische Reaktionen beim fotografischen Prozeß *130* Farbfotografie *133* Herstellung von Fotomaterial in der Deutschen Demokratischen Republik *133*
**47** Wiederholung und Übung . . . . . 134

**Praktikum**

**48** Einführung . . . . . 135
**49** Gleichgewichtsreaktionen . . . . . 137
Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration *137* Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur *138* Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Größe der Oberfläche *138* Einfluß von Katalysatoren auf die Reaktionsgeschwindigkeit *138* Einstellung des chemischen Gleichgewichts *138* Verschiebung der Lage des chemischen Gleichgewichts *139*
**50** Neutralisation und Hydrolyse . . . . . 139
**51** Redoxreaktionen . . . . . 142
**52** Substitution . . . . . 144
**53** Addition und Polymerisation . . . . . 145
**54** Kondensation . . . . . 147

**Chemie in der wissenschaftlich-technischen Revolution**

**55** Die wissenschaftlich-technische Revolution im Sozialismus . . . . . 149
**56** Der Anteil der Chemie an der wissenschaftlich-technischen Revolution in der Deutschen Demokratischen Republik . . . . . 150

**Register** . . . . . 155

## Erläuterungen

**1** *Lehrbuchabschnitte.* Das Buch ist in 56 Abschnitte gegliedert, von denen jeder inhaltlich einen abgeschlossenen Gedankengang darstellt. Diese Abschnitte sind fortlaufend numeriert.

*Tabellen* 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.

▶ *Zusammenfassungen* und *Merkstoff*

■ *Beispiele* zur Erläuterung des Textes

* *Informationswissen*

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

# Thermochemie

## Stoffumsatz und Energieumsatz bei chemischen Reaktionen 1

### Chemische Reaktion und chemisches System

**Chemische Reaktionen** sind Vorgänge, bei denen stoffliche Umwandlungen auftreten. Die Anordnung der Atome, Ionen oder Moleküle in den Ausgangsstoffen wird dabei verändert, die Bindungen zwischen den Teilchen werden teilweise gelöst. Beispiele für chemische Reaktionen sind die stofflichen Veränderungen, die bei der Addition von Brom an ungesättigte organische Verbindungen festzustellen sind. Chemische Reaktionen laufen auch beim Einbau freibeweglicher Ionen in das Ionengitter einer schwerlöslichen Verbindung ab. Die Bildung von Mischkristallen beim Zusammenschmelzen verschiedener Metalle ist ebenfalls mit chemischen Reaktionen verbunden. Sogar das Verdampfen von Wasser kann als chemische Reaktion betrachtet werden, da die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Wassermolekülen beim Verdampfen auseinanderbrechen. Ausgangsstoffe und Reaktionsprodukte unterscheiden sich bei chemischen Reaktionen in ihrer Zusammensetzung und Struktur und damit in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften.

Die Bestandteile eines abgeschlossenen **chemischen Systems** sind die Ausgangsstoffe und Reaktionsprodukte sowie die innere Energie. Ein System ist abgeschlossen, wenn mit angrenzenden Systemen weder ein Stoffaustausch noch ein Energieaustausch stattfindet.

Eine chemische Reaktion ist wie jede Zustandsänderung eines chemischen Systems mit Energieumwandlungen verbunden. Die Energie tritt dabei als Wärmeenergie, elektrische Energie, Energie der elektromagnetischen Strahlung oder Volumenarbeit auf. Am häufigsten sind chemische Reaktionen mit Wärmeeffekten verknüpft. In der **Thermochemie** ist ein Teil der Untersuchungen zur Energiebilanz bei Stoffumwandlungen zusammengefaßt. ① (↗ S. 9)

Die bei einer chemischen Reaktion vom System abgegebene oder aufgenommene Wärmeenergie ist die **Reaktionswärme** $\Delta H$ (Tab. 1). Dementsprechend ist die Reaktion entweder exotherm oder endotherm. Vom System abgegebene Energie erhält das negative, aufgenommene Energie das positive Vorzeichen. Die Reaktionswärme ist stets den Mengen der reagierenden Stoffe proportional. Sie wird in $kcal \cdot mol^{-1}$ angegeben. Der Zahlenwert der Reaktionswärme bezieht sich auf den Stoffumsatz in mol entsprechend der Reaktionsgleichung. Die Vorzeichenregelung gilt für die Bildung der Stoffe auf der rechten Seite der Reaktionsgleichung. ② (↗ S. 9)

▶ **Eine chemische Reaktion ist eine Veränderung der Bindungen und Strukturverhältnisse zwischen den Teilchen von Elementen und Verbindungen. Jeder Stoffumsatz ist mit einem Energieumsatz verbunden.**

Tabelle 1 Reaktionswärme einiger chemischer Reaktionen

| Reaktion[1] | Reaktionswärme $\Delta H$ in kcal · mol$^{-1}$ | Reaktion[1] | Reaktionswärme $\Delta H$ in kcal · mol$^{-1}$ |
|---|---|---|---|
| $S + O_2 \rightleftarrows SO_2$ | — 70,96 | $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightleftarrows H_2O$ | — 68,30 |
| $S + \frac{3}{2} O_2 \rightleftarrows SO_3$ | — 94,45 | $\frac{1}{2} H_2 + \frac{1}{2} Cl_2 \rightleftarrows HCl$ | — 22,08 |
| $Mn + \frac{1}{2} O_2 \rightleftarrows MnO$ | — 92,0 | $\frac{1}{2} H_2 + \frac{1}{2} Br_2 \rightleftarrows HBr$ | — 8,66 |
| $Mn + O_2 \rightleftarrows MnO_2$ | — 124,5 | $\frac{1}{2} H_2 + \frac{1}{2} J_2 \rightleftarrows HJ$ | — 6,20 |
| $2\,Fe + \frac{3}{2} O_2 \rightleftarrows Fe_2O_3$ | — 195,2 | $C + O_2 \rightleftarrows CO_2$ | — 94,03 |
| $3\,Fe + 2\,O_2 \rightleftarrows Fe_3O_4$ | — 267,8 | | |

## Innere Energie

Wenn die kinetische und potentielle Energie eines Systems als Ganzes nicht berücksichtigt wird, dann bleiben die Energiemengen übrig, die in den Atomen, Ionen und Molekülen enthalten sind oder zwischen den Teilchen wirken. Diese Gesamtenergie des chemischen Systems wird **innere Energie** $U$ genannt. Die innere Energie eines Systems läßt sich nur selten ermitteln, beim Übergang eines Systems von einem Zustand in einen anderen Zustand kann aber die Änderung der inneren Energie $\Delta U$ bestimmt werden. ③

Die Änderung der inneren Energie $\Delta U$ wird durch die Aufnahme oder Abgabe von Wärme $\Delta Q$ und die Aufnahme oder Abgabe von Arbeit $\Delta A$ des chemischen Systems hervorgerufen:

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta A$$

Die Gleichung für $\Delta U$ ist der mathematische Ausdruck des **1. Hauptsatzes der Wärmelehre.**

Es gibt zwei Sonderfälle. Verläuft eine Reaktion bei konstantem Volumen, d. h. ist

$\Delta A = 0$, dann gilt
$\Delta U = \Delta Q$.

Wenn

$\Delta Q = 0$ ist, gilt
$\Delta U = \Delta A$.

Unter $Q$ ist stets Wärmeenergie zu verstehen. Das Symbol $A$ steht im allgemeinen für die Volumenarbeit. Es gilt:

$$A = -p \cdot v$$
$$\Delta A = -p \cdot \Delta v$$

[1] Es ist auch möglich, Reaktionsgleichungen mit gebrochenen Faktoren zu schreiben, damit sich für das Reaktionsprodukt der Faktor 1 ergibt. Im allgemeinen werden aber als Faktoren die kleinstmöglichen ganzen Zahlen verwendet.

① Welche Energiearten kennen Sie? Nennen Sie Beispiele für mögliche Umwandlungen der Energieformen in der Technik!

② Stellen Sie in einer Tabelle exotherme und endotherme Reaktionen zusammen!

③ Welche Bewegungsformen können Atome und Moleküle ausführen, und welche Einzelenergien besitzen sie dann?

④ Wie äußert sich bei der Reaktion zwischen Zink und verdünnter Schwefelsäure die vom System verrichtete äußere Arbeit?

⑤ Unter welchen Bedingungen ist bei einer chemischen Reaktion $\Delta U$ gleich der Reaktionswärme $\Delta Q$? Geben Sie weitere Beispiele für solche Reaktionen an!

⑥ Erläutern Sie das Prinzip von der Erhaltung der Energie!

⑦ Was ist unter der Wärmekapazität eines Kalorimeters zu verstehen?

⑧ Begründen Sie, daß die *Richmann*sche Regel ein Spezialfall des Energieerhaltungssatzes ist!

⑨ Für zwei Körper der Masse $m_1$ und $m_2$, die an einem Wärmeaustausch beteiligt sind, gilt (↗ Abb. 2):
$Q_1 = m_1 \cdot c_1(t_m - t_1)$
$Q_2 = m_2 \cdot c_2(t_2 - t_m)$
Wie wird die Mischungstemperatur $t_m$ berechnet?

Die Reaktionswärme hängt also davon ab, ob außer der Änderung von Wärmeenergie $\Delta Q$ während der Reaktion noch eine Volumenänderung $\Delta v$ eintritt.
Wird eine Reaktion bei konstantem Volumen durchgeführt, dann entsteht die Reaktionswärme bei konstantem Volumen. Das trifft für Reaktionen zu, an denen keine Gase beteiligt sind oder deren Volumen sich während der Reaktion nicht ändern. Die Reaktionen zwischen unedlen Metallen und verdünnten Säuren sind mit Volumenveränderungen verbunden. Neutralisationen sind Beispiele für chemische Reaktionen, die ohne Volumenveränderungen ablaufen. ④ ⑤

▶ **Die innere Energie *U* ist die Gesamtenergie eines chemischen Systems unter definierten Bedingungen. Die Reaktionswärme bei konstantem Volumen ist gleich der Änderung der inneren Energie.**

## Kalorimetrie 2

### *Richmann*sche Regel

Reaktionswärmen werden in **Kalorimetern** gemessen. Das Kalorimeter ist ein gegen Wärmeverlust geschütztes Gefäß (Abb. 1). Es ist von einem wärmeisolierenden Mantel umgeben. Zwischen Reaktionsgefäß und wärmeisolierendem Mantel befindet sich eine bekannte Menge Wasser. Aus der gemessenen Temperaturdifferenz des Wassers vor und nach der Reaktion, der Menge des Kalorimeterwassers und dem Wasserwert ist die freigesetzte oder verbrauchte Wärme zu berechnen. Dazu dient die ***Richmann*sche Regel.** Sie besagt, daß die von einem Körper höherer Temperatur abgegebene Wärmemenge gleich der dem Körper tieferer Temperatur zugeführten Wärmemenge ist (Abb. 2). ⑥ ⑦ ⑧ ⑨

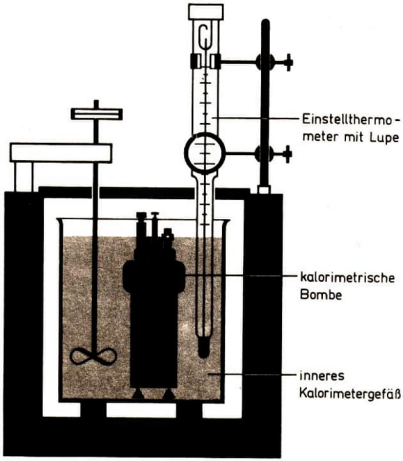



**Abb. 1** In einem Kalorimeter kann die Temperaturerhöhung ermittelt werden, die durch die zugeführte Wärmemenge eines Körpers bekannter Masse verursacht wird.

Für die Berechnung der Reaktionswärme $\Delta H$ sind folgende Zusammenhänge zu beachten: ①

$Q_1 = \Delta T \cdot w$

$Q_1$: vom Kalorimeter aufgenommene Wärme
$Q_2$: von der Reaktion stammende Wärme
$w$: Wärmekapazität oder Wasserwert des Kalorimeters in kcal · grd$^{-1}$

$$Q_2 = \Delta H \cdot \frac{m}{M}$$

$\Delta H$: Reaktionswärme
$m$: Masse des Reaktionsproduktes
$M$: molare Masse des Reaktionsproduktes

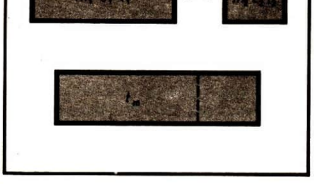


**Abb. 2** Zwischen Körpern verschiedener Temperatur erfolgt ein Wärmeaustausch.

① Stellen Sie den Zusammenhang zwischen der Masse *m*, der molaren Masse *M* und der Stoffmenge *n* einer Gleichung dar!

② Skizzieren Sie ein Einstellthermometer und erläutern Sie dessen Wirkungsweise!

Nach der *Richmann*schen Regel gilt:

$Q_1 = Q_2$

Daraus folgt:

$$\Delta T \cdot w = \Delta H \cdot \frac{m}{M}$$

$$\Delta H = \frac{w \cdot \Delta T \cdot M}{m}$$

### Bildungswärme einer Verbindung

1

In ein Reagenzglas, das sich in einem einseitig geschlossenen Metallröhrchen befindet, wird ein Gemisch von 4,45 g Eisenpulver und 2,55 g Schwefelpulver gegeben. Das Metallröhrchen ist in das Kalorimetergefäß (Abb. 3) zu stellen. Die Thermosflasche wird mit 900 ml Wasser von Zimmertemperatur gefüllt. Nach dem Aufbau der Apparatur ist die Temperatur des Kalorimeterwassers mit einem Einstellthermometer zu messen. Nach einigen Minuten wird das Gemisch aus Eisenpulver und Schwefelpulver mit einem glühenden Eisennagel gezündet. Die Temperatur des Kalorimeterwassers ist nach der Zündung des Stoffgemisches weiter zu messen. ②

Bei chemischen Verbindungen, die sich durch Synthese aus den Elementen herstellen lassen, kann die **Bildungswärme** in Kalorimetern ermittelt werden.

**Die Bildungswärme einer Verbindung ist die Reaktionswärme, die bei der Synthese der Verbindung aus den Elementen entsteht.**

Die Tabelle 1 (↗ S. 8) enthält die Bildungswärmen einiger Verbindungen.

Die Bildungswärme von Eisen(II)-sulfid ist zu berechnen (Experiment 1).

**Meßgrößen:**

| Masse Eisen in g | Masse Schwefel in g | Masse *m* Eisen(II)-sulfid in g | molare Masse *M* Eisen(II)-sulfid in $g \cdot mol^{-1}$ | Wasserwert *w* in $kcal \cdot grd^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| 4,45 | 2,55 | 7,0 | 88 | 0,96 |

**Auswertung:**

Die Temperaturdifferenz des Kalorimeterwassers während des Experiments kann nicht durch Subtraktion aus der höchsten und niedrigsten gemessenen Größe ermittelt werden, weil die Temperaturänderung nicht augenblicklich erfolgt. Der Gang der Temperatur ist in einer Vorperiode, Hauptperiode und Nachperiode aufzunehmen (Abb. 4).

Die Temperaturdifferenz $\Delta T_{korr}$ kann aus der grafischen Darstellung abgelesen werden: ①

$\Delta T_{korr} = 2$ grd

Die Bildungswärme kann nun berechnet werden:

$$\Delta H = \frac{w \cdot \Delta T \cdot M}{m}$$

$$\Delta H = \frac{0{,}96 \text{ kcal} \cdot \text{grd}^{-1} \cdot 2 \text{ grd} \cdot 88 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{7 \text{ g}}$$

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

**Ergebnis:**

Die molare Bildungswärme für Eisen(II)-sulfid beträgt bei 25 °C

$\Delta H = -24{,}1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. ② ③

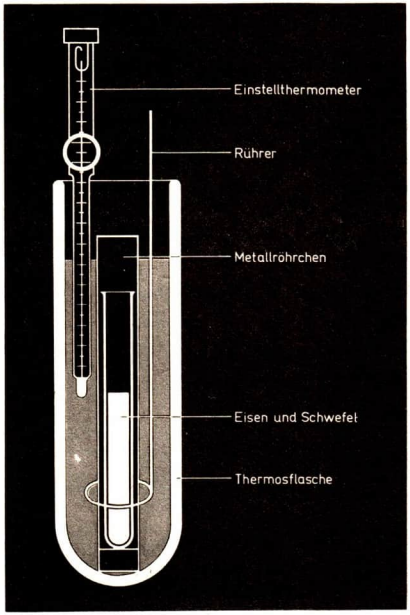



Abb. 3 Aus den Meßgrößen bei der Reaktion zwischen Eisen und Schwefel kann die Bildungswärme von Eisen(II)-sulfid ermittelt werden. ①

① Wie wird die korrigierte Temperaturdifferenz $\Delta T_{korr}$ bei kalorimetrischen Messungen ermittelt?

② Welche Fehlerquellen beeinflussen die experimentell ermittelte Größe von $\Delta H = -24{,}1$ kcal · mol$^{-1}$?

③ Berechnen Sie die Bildungswärme von Kohlendioxid aus folgenden Größen:

$m_{Holzkohle} = 0{,}20$ g
$\Delta T_{korr} = 1{,}5$ grd
$T = 25$ °C
$w = 0{,}96$ kcal · grd$^{-1}$

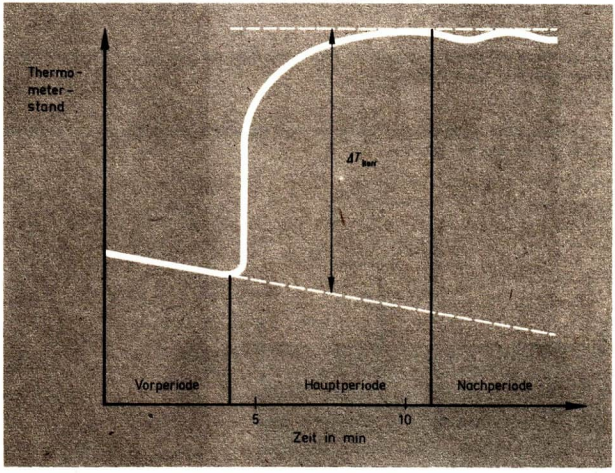



Abb. 4 Die korrigierte Temperaturdifferenz $\Delta T_{korr}$ ergibt sich aus der grafischen Darstellung des Temperaturverlaufs während des Experiments.

# Enthalpie und Enthalpieänderung 3

## Enthalpie

Die Bildung des Eisen(II)-sulfids ist eine Reaktion, die bei annähernd konstantem Volumen abläuft. Die Reaktionswärme ist etwa der Änderung der inneren Energie $\Delta U$ gleich. Für die Praxis ist jedoch häufiger die Reaktion bei gleichbleibendem äußerem Druck von Bedeutung. Außer der Reaktionswärme bei konstantem Volumen wird deshalb die Reaktionswärme bei konstantem Druck angegeben. Dazu wird an Stelle der inneren Energie $U$ eine andere Funktion eingeführt, die den Energieinhalt des Systems bei konstantem Druck angibt. Diese Funktion wird als Enthalpie $H$ bezeichnet. Sie ist gleich der Summe aus der inneren Energie und der Volumenarbeit $pv$, die das System bei Volumenänderung unter konstantem Druck abgibt oder aufnimmt. ① ②

$$H = U + pv$$

Die **Enthalpieänderung** $\Delta H$ ist die Wärmeenergie, die das System bei konstantem Druck aufnimmt oder abgibt.

$$\Delta H = \Delta U + p\,\Delta v$$

Unter Berücksichtigung der Volumenarbeit läßt sich der 1. Hauptsatz der Wärmelehre wie folgt formulieren (Abb. 5):

$$\Delta U = \Delta Q - p\,\Delta v$$

$$\mathrm{d}U = \mathrm{d}Q - p\mathrm{d}v$$

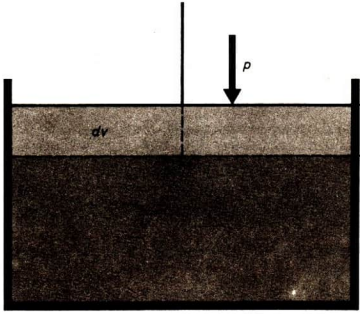



Abb. 5 Wenn ein Druck $p$ auf den Kolben eines Zylinders wirkt, verringert sich die Länge des Kolbens um $dl$ und das Volumen des Kolbens um die differentielle Größe $dv$.

Für die Enthalpie ergibt sich aus dem 1. Hauptsatz:

$$\mathrm{d}(H - pv) = \mathrm{d}Q - p\mathrm{d}v$$

$$\mathrm{d}H - p\mathrm{d}v - v\mathrm{d}p = \mathrm{d}Q - p\mathrm{d}v$$

$$\mathrm{d}Q = \mathrm{d}H - v\mathrm{d}p$$

① Unter welchen Reaktionsbedingungen ist $\Delta H$ um die Volumenarbeit größer oder kleiner als $\Delta U$?

② Überlegen Sie an Hand der Abbildung 5, inwiefern eine Identität zwischen der Volumenarbeit eines isotherm expandierenden Gases und dem üblichen Arbeitsbegriff der Mechanik besteht!

③ Muß für die Reaktion

$2\,H_{2(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2\,H_2O_{(l)} \qquad \Delta H_{298} = -136{,}6\ \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$

die Volumenarbeit berücksichtigt werden? Entscheiden Sie, ob dann

$\Delta H = \Delta U$, $\Delta H > \Delta U$,

$\Delta H \neq \Delta U$ oder $\Delta H < \Delta U$

ist!

④ Begründen Sie, warum bei der Reaktion

$C_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} \qquad \Delta H_{298} = -94{,}03\ \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta H_{298} = \Delta U_{298}$ ist!

⑤ In verdünnter wäßriger Lösung läuft eine Neutralisation ab, für die folgende Reaktionsgleichung aufgestellt werden kann:

$HCl_{(aq)} + NaOH_{(aq)} \longrightarrow NaCl_{(aq)} + H_2O \qquad \Delta H_{298} = 13{,}7\ \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$

Entscheiden Sie, ob

$\Delta H = \Delta U$, $\Delta H > \Delta U$,

$\Delta H \neq \Delta U$ oder $\Delta H < \Delta U$

ist!

---

Läuft die Reaktion isobar ab, dann ist

$p = \text{konst}$

$dp = 0$

Daraus folgt:

$(dQ)_p = dH$

$Q_{(p)} = \Delta H$

Die Reaktionswärme bei konstantem Druck $Q_{(p)}$ entspricht also der Änderung der Enthalpie des reagierenden Systems. Ebenso wie $\Delta U$ ist auch $\Delta H$ bei exothermen Reaktionen negativ und bei endothermen Reaktionen positiv. Wenn an der Reaktion nur feste oder flüssige Stoffe beteiligt sind, so ist die Volumenänderung $\Delta v$ geringfügig. Dann kann $p\,\Delta v$ vernachlässigt werden, so daß die Änderung der inneren Energie $\Delta U$ praktisch mit der Änderung der Enthalpie $\Delta H$ übereinstimmt. ③ ④ ⑤

$\Delta U \approx \Delta H$

Die Enthalpieänderung $\Delta H$ eines Systems schließt die Volumenarbeit $p\Delta v$ in sich ein, die das System bei Volumenänderung unter konstantem Druck abgibt oder aufnimmt.

▶ **Die Enthalpie ist die Summe aus der Inneren Energie und der Volumenarbeit $p\Delta v$ eines Systems bei konstantem Druck.**
**Die Reaktionsenthalpie $\Delta H$ einer chemischen Reaktion ist die Enthalpieänderung, die bei der Reaktion der Ausgangsstoffe zu den Reaktionsprodukten auftritt.**

## Bildungsenthalpie

Durch die Reaktionswärme wird nur die Energieänderung beim Ablauf chemischer Reaktionen angegeben. Der absolute Energieinhalt der Ausgangsstoffe und Reaktionsprodukte bleibt dabei unbekannt. Für thermochemische Berechnungen wird die Reaktionswärme unter konstantem Druck bei der Bildung einer Verbindung aus den Elementen herangezogen (Tab. 2 und 3). Sie heißt **Bildungsenthalpie.**

Tabelle 2 Bildungsenthalpien einiger Verbindungen

| Stoffumsatz | Energieumsatz | |
|---|---|---|
| Reaktion | Reaktionswärme $Q^{\Delta H}_{(p)}$ in kcal · mol$^{-1}$ exotherm | endotherm |
| $2\,Fe + \frac{3}{2}O_2 \rightleftharpoons Fe_2O_3$ | — 195,2 | |
| $Hg + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons HgO$ | — 21,68 | |
| $Mg + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons MgO$ | — 144,80 | |
| $2\,Al + \frac{3}{2}O_2 \rightleftharpoons Al_2O_3$ | — 400,30 | |
| $4\,P + 5\,O_2 \rightleftharpoons P_4O_{10}$ | — 720,00 | |
| $P + \frac{3}{2}Cl_2 \rightleftharpoons PCl_3$ | — 66,6 | |
| $P + \frac{3}{2}H_2 \rightleftharpoons PH_3$ | | + 2,21 |
| $\frac{1}{2}N_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons NO$ | | + 21,6 |
| $\frac{1}{2}N_2 + O_2 \rightleftharpoons NO_2$ | | + 8,0 |

Die Bildungsenthalpie wird bei Gasen auf den idealen Zustand, bei den festen und flüssigen Stoffen auf den Zustand der reinen Phase bei einem Druck von 1 atm bezogen. Da die Größen für die Bildungsenthalpie $\Delta H$ auch von der Temperatur abhängen, ist außerdem die Temperatur anzugeben. Der Aggregatzustand der Ausgangsstoffe und Reaktionsprodukte kann in der Reaktionsgleichung kenntlich gemacht werden[1].

$$H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightleftharpoons H_2O_{(l)} \qquad \Delta H_{298} = 68{,}32 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

oder

$$H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightleftharpoons H_2O_{(g)} \qquad \Delta H_{298} = 57{,}80 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Ist über den Aggregatzustand nichts ausgesagt, so sind stets die genannten Bedingungen zugrunde zu legen.

[1] liquidus (lat.) = flüssig; solidus (lat.) = fest

① Weshalb sind die Bildungsenthalpien für atomaren Sauerstoff, Stickstoff oder Wasserstoff von Null verschieden?

② Welche Größe hat $\Delta U_{298}$ für die endotherme beziehungsweise exotherme Reaktion:

$N_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,NO \qquad \Delta H_{298} = +\,43{,}2\ kcal \cdot mol^{-1}$?

Die Bildungsenthalpie der Elemente in ihren stabilsten Modifikationen (z. B. $H_{2(g)}$; $N_{2(g)}$; $O_{2(g)}$; $C_{(s)}$; $S_{(s)}$ und $Br_{2(l)}$) wird gleich Null gesetzt. ①
Die Wärmemengen für die Zerlegung einer chemischen Verbindung in die Elemente und die Bildung der Verbindung aus den Elementen sind dem Betrage nach gleich. Das gilt für alle chemischen Reaktionen. ②

$CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + H_{2(g)} \quad \Delta H_{298} = -\,9{,}94\ kcal \cdot mol^{-1}$

$CO_{2(g)} + H_{2(g)} \longrightarrow CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \quad \Delta H_{298} = +\,9{,}94\ kcal \cdot mol^{-1}$

Tabelle 3 Bildungsenthalpien einiger Verbindungen

| Name | Formel | Bildungsenthalpie $\Delta H_{298}$ in kcal · mol$^{-1}$ |
|---|---|---|
| Kalziumfluorid | $CaF_2$ | — 290,3 |
| Kalziumoxid | $CaO$ | — 151,9 |
| Siliziumtetrafluorid | $SiF_4$ | — 370,0 |
| Siliziumdioxid | $SiO_2$ | — 209,9 |
| Silizium | Si | 0,0 |
| Bortrifluorid | $BF_3$ | — 270 |
| Bortrioxid | $B_2O_3$ | — 305,3 |
| Eisen(III)-oxid | $Fe_2O_3$ | — 196,8 |
| Aluminiumoxid | $Al_2O_3$ | — 400,3 |
| Aluminium | Al | 0,0 |
| Chrom (III)-oxid | $Cr_2O_3$ | — 272,1 |
| Mangan (IV)-oxid | $MnO_2$ | — 124,5 |

## Der Satz von Heß 4

### Berechnung der Reaktionsenthalpien

Die Wirtschaftlichkeit eines chemisch-technischen Verfahrens ist häufig von der Reaktionsenthalpie der betreffenden chemischen Reaktion abhängig. Oft lassen sich aber Bildungs- und Reaktionsenthalpien nicht direkt messen. Immer sind aber die Reaktionen durch den Anfangs- und Endzustand charakterisiert.

**Die Enthalpieänderung hängt nur vom Ausgangs- und Endzustand ab, nicht aber vom Weg oder der Art der Überführung der Ausgangsstoffe in die Reaktionsprodukte.**

Dieses „Gesetz von den konstanten Wärmesummen" wurde schon im Jahre 1840 von dem russischen Chemiker *Hermann Heinrich Heß* erkannt. Er führte viele Messungen von Bildungsenthalpien durch. Mit Hilfe dieser Untersuchungsergebnisse war die Berechnung von Reaktionsenthalpien möglich. Die Reaktionsenthalpie $\Delta H$ einer Reaktion ist gleich der Summe der Bildungsenthalpien der Reaktionsprodukte, vermindert um die Summe der Bildungsenthalpien der Ausgangsstoffe.

Es soll die Reaktionsenthalpie für die Reaktion

■ $3\,C + 2\,Fe_2O_3 \longrightarrow 4\,Fe + 3\,CO_2$

berechnet werden. Die Bildungsenthalpien der einzelnen Stoffe sind Tabellen zu entnehmen (Tab. 2 und Tab. 3, ↗ S. 16 und 17).
Die Bildungsenthalpien für Eisen und Kohlenstoff sind gleich Null. Die Reaktionsgleichungen für die Bildungsreaktion von Kohlendioxid und Eisen(III)-oxid sind so zu kombinieren, daß sich die Reaktionsgleichung für die Redoxreaktion ergibt:

$C + O_2 \longrightarrow CO_2 \qquad \Delta H_{298} = -94{,}03\ \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$

$2\,Fe + \frac{3}{2}O_2 \longrightarrow Fe_2O_3 \qquad \Delta H_{298} = -195{,}2\ \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$

Die Bildungsenthalpien von Kohlendioxid und Eisen(III)-oxid sind folgendermaßen einzusetzen:

$\Delta H_{298} = 3 \cdot (-94{,}03\ \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}) - 2(-195{,}2\ \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1})$

$\Delta H_{298} = -282{,}09\ \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1} + 390{,}4\ \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta H_{298} = +108{,}31\ \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$

Diese Reaktionsenthalpie stimmt gut mit dem experimentellen Ergebnis überein. Damit ist die Reaktionsenthalpie für die aus dem Hochofenprozeß bekannte Reduktion von Eisen(III)-oxid mit Kohlenstoff berechnet. Die Reaktion verläuft endotherm. ① ② ③

$3\,C + 2\,Fe_2O_3 \longrightarrow 4\,Fe + 3\,CO_2 \qquad \Delta H_{298} = +108{,}31\ \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$

### Berechnung der Bildungsenthalpien

Die Bildungsenthalpie einer Verbindung ist gleich der Summe der Verbrennungsenthalpien der Ausgangsstoffe, vermindert um die Summe der Verbrennungsenthalpien der Endprodukte. Die Bildungsenthalpie vieler Verbindungen kann oft nicht direkt gemessen werden. Die Reaktionen laufen häufig zu langsam ab. Die Verbrennungsenthalpien insbesondere organischer Verbindungen sind aber leicht meßbar.

■ Es soll die Bildungsenthalpie von Methan

$C + 2\,H_2 \longrightarrow CH_4$

ermittelt werden. Meßbar sind die Verbrennungsenthalpien der Ausgangsstoffe und Reaktionsprodukte.
Bekannt sind:

$C + O_2 \longrightarrow CO_2 \qquad \Delta H_{298} = -94{,}03\ \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$

$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow H_2O \qquad \Delta H_{298} = -57{,}84\ \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$

$CH_4 + 2\,O_2 \longrightarrow CO_2 + 2\,H_2O \qquad \Delta H_{298} = -191{,}88\ \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$

① Ermitteln Sie die Reaktionsenthalpie folgender Reaktion:

$FeO + CO \longrightarrow Fe + CO_2$

Eisen(II)-oxid $\Delta H_{298} = -64{,}5$ kcal · mol$^{-1}$
Kohlenmonoxid $\Delta H_{298} = -26{,}57$ kcal · mol$^{-1}$

② Verläuft die Reaktion

$Fe_2O_3 + 3\,H_2 \longrightarrow 2\,Fe + 3\,H_2O$

exotherm oder endotherm?

③ Berechnen Sie aus den betreffenden Bildungsenthalpien die Reaktionsenthalpie folgender Reaktionen:

$Fe_2O_3 + CO \longrightarrow CO_2 + 2\,FeO$

$2\,NO_2 \longrightarrow 2\,NO + O_2$

$HgO + 2\,HCl \longrightarrow H_2O + HgCl_2$

④ Berechnen Sie die Bildungsenthalpie der Äthansäure aus den Verbrennungsenthalpien der einzelnen Stoffe!

Kohlendioxid $\Delta H_{298} = -94{,}03$ kcal · mol$^{-1}$
Wasser $\Delta H_{298} = -57{,}84$ kcal · mol$^{-1}$
Äthansäure $\Delta H_{298} = -207{,}90$ kcal · mol$^{-1}$

⑤ Die Verbrennungsenthalpie von Butan beträgt $\Delta H_{298} = -687{,}90$ kcal · mol$^{-1}$. Berechnen Sie die Bildungsenthalpie dieser Verbindung!

Wasser $\Delta H_{298} = -57{,}84$ kcal · mol$^{-1}$
Kohlendioxid $\Delta H_{298} = -94{,}03$ kcal · mol$^{-1}$

Aus den Bildungsenthalpien für Kohlendioxid und Wasser und der Verbrennungsenthalpie von Methan ergibt sich die Bildungsenthalpie für Methan:

$\Delta H_{298} = 2 \cdot (-57{,}84 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}) + 94{,}03 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} - (-191{,}88 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1})$

$\Delta H_{298} = -115{,}68 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} - 94{,}03 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} + 191{,}83 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta H_{298} = -17{,}88 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$

Die Bildungsenthalpie für Methan wurde somit zu $\Delta H = -17{,}88$ kcal · mol$^{-1}$ berechnet. ④ ⑤

$C + 2\,H_2 \longrightarrow CH_4 \qquad \Delta H_{298} = -17{,}88$ kcal · mol$^{-1}$

Neben diesen Beispielen gibt es noch viele andere Kombinationsmöglichkeiten für die Anwendung des *Heß*schen Satzes.

## Wiederholung und Übung 5

1. Welche grundlegende Beziehung gilt für den Energieumsatz bei chemischen Reaktionen?
2. Stellen Sie in einer Skizze die *Richmann*sche Regel dar!
3. Begründen Sie, warum für die Begriffe Reaktionswärme beziehungsweise Bildungswärme die Begriffe Reaktionsenthalpie beziehungsweise Bildungsenthalpie verwendet werden können!

4. Unter welcher Bedingung wird bei der Reaktion

$$Na + H_2O \longrightarrow NaOH + \frac{1}{2} H_2$$

die kalorimetrisch ermittelte Wärmemenge gleich $\Delta H$ beziehungsweise $\Delta U$ sein?

5. Welche wichtigen Aussagen sind aus dem Satz von *Heß* abzuleiten?
6. Die Reaktionsenthalpie für die Bildung von Jodwasserstoff kann nicht kalorimetrisch ermittelt werden. Berechnen Sie die Reaktionsenthalpie, wenn Ihnen die Reaktionsenthalpien folgender Reaktionen bekannt sind:

$$\frac{1}{2} H_2 + \frac{1}{2} Cl_2 \longrightarrow HCl \qquad \Delta H = -22{,}06 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\frac{1}{2} Cl_2 + HJ \longrightarrow HCl + \frac{1}{2} J_2 \quad \Delta H = -28{,}26 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Die Dissoziationsenthalpie der Reaktion ist:
$\Delta H = +28{,}26 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$

7. Aus den folgenden Reaktionsgleichungen und Reaktionsenthalpien bei 25 °C ist die Bildungsenthalpie von Silberchlorid zu berechnen!

$$Ag_2O + 2\,HCl \longrightarrow 2\,AgCl + H_2O \quad \Delta H = -88{,}10 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$2\,Ag + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow Ag_2O \qquad \Delta H = -6{,}90 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\frac{1}{2} H_2 + \frac{1}{2} Cl_2 \longrightarrow HCl \qquad \Delta H = -22{,}06 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow H_2O \qquad \Delta H = -57{,}84 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

8. Stellen Sie an Hand der tabellierten Bildungsenthalpien fest, ob die Reaktionen

$$2\,CaF_2 + SiO_2 \longrightarrow SiF_4 + 2\,CaO$$

und

$$3\,CaF_2 + B_2O_3 \longrightarrow 2\,BF_3 + 3\,CaO$$

exotherm oder endotherm verlaufen (↗ Tab. 3, S. 17)

9. Schätzen Sie die Reaktionsenthalpien für die Reaktionen ab, die bei der Aluminothermie verschiedener Oxide auftreten! (↗ Tab. 3, S. 17)

# Chemisches Gleichgewicht

## Zusammensetzung von Stoffgemischen 6

Zur quantitativen Auswertung chemischer Reaktionen muß der Anteil eines Stoffes im Stoffgemisch bekannt sein, er wird als **Konzentration** bezeichnet.

▶ **Die Konzentration ist der Anteil eines Stoffes in einem Stoffgemisch.**

Die Konzentration eines Stoffes wird unterschiedlich angegeben. Durch den Masseanteil eines Stoffes an der Gesamtmasse des Stoffgemisches wird die Konzentration in **Masseprozent** $c_{M\%}$ ausgedrückt.

$$c_{M\%} = \frac{a}{b} \cdot 100\,\%$$

*a*: Masse des Stoffes in g
*b*: Masse des Stoffgemisches in g

Der Volumenanteil eines Stoffes am Gesamtvolumen des Stoffgemisches führt zur Angabe der Konzentration in **Volumenprozent** $c_{Vol\%}$.

$$c_{Vol\%} = \frac{a}{b} \cdot 100\,\%$$

*a*: Volumen des Stoffes in ml
*b*: Volumen des Stoffgemisches in ml

Für die Anzahl Mol eines Stoffes in 100 mol des Stoffgemisches wird die Konzentration in **Molprozent** $c_{Mol\%}$ angegeben.

$$c_{Mol\%} = \frac{a}{b} \cdot 100\,\%$$

*a*: Stoffmenge des Stoffes in mol
*b*: Stoffmenge des Stoffgemisches in mol

Die Konzentration von Elektrolytlösungen wird hauptsächlich durch die **Molarität** und die **Normalität** ausgedrückt. Der Quotient aus der Stoffmenge des gelösten Stoffes in mol und dem Volumen der Lösung in l ergibt die Molarität $c_m$.

$$c_m = \frac{a}{b}$$

*a*: Stoffmenge des gelösten Stoffes in mol
*b*: Volumen der Lösung in l

Durch den Quotienten aus der Stoffmenge des gelösten Stoffes in val und dem Volumen der Lösung in l wird die Normalität $c_n$ angegeben.

$$c_n = \frac{a}{b}$$

*a*: Stoffmenge des gelösten Stoffes in val
*b*: Volumen der Lösung in l ① ② ③ ④ ⑤ ⑥

## Reaktionsgeschwindigkeit von Gasreaktionen 7

Die besonderen Eigenschaften der Gase werden durch die **kinetische Gastheorie** beschrieben. Nach der kinetischen Gastheorie werden für das **ideale Gas** folgende Eigenschaften vorausgesetzt:
Das Gas besteht aus kugelförmigen Teilchen gleicher Größe.
Das Eigenvolumen der Gasmoleküle ist vernachlässigbar klein.
Die Gasmoleküle üben aufeinander keine Anziehungs- oder Abstoßungskräfte aus.
Die Gasmoleküle bewegen sich regellos mit großer Geschwindigkeit im Raum.
Diese Bedingungen für ideale Eigenschaften sind bei den meisten Gasen nur unvollkommen erfüllt. ⑦ ⑧
Bei den elastischen Zusammenstößen der Gasmoleküle werden Impuls und Energie übertragen. Die einzelnen Gasmoleküle haben deshalb nicht die gleiche Geschwindigkeit und auch nicht den gleichen Energieinhalt (Abb. 6).
Die Zusammenstöße zwischen gleichen oder verschiedenen Molekülen von Gasen können nicht nur elastisch, sondern auch so erfolgen, daß sie mit Elektronenumordnun-

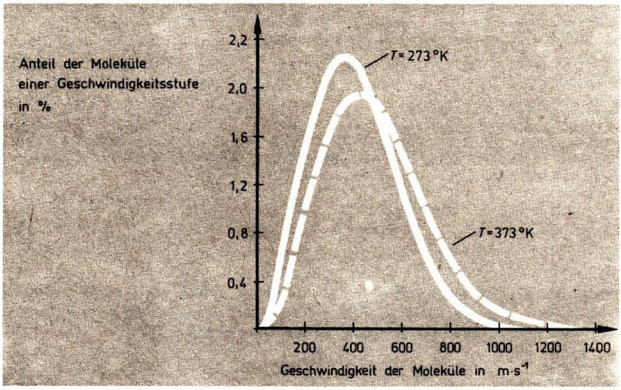



Abb. 6 Die Geschwindigkeit und der Energieinhalt der einzelnen Moleküle eines Gases sind unterschiedlich.

① Welche der angegebenen Größen für die Konzentration sind temperaturabhängig?

② Wieviel Milliliter 65%ige Salpetersäure ($\varrho = 1{,}39\ g \cdot ml^{-1}$) werden zur Herstellung von 8 l einer 0,2 m Lösung benötigt?

③ Wieviel molar ist eine Natriumhydroxidlösung, die in 300 ml Lösung 9 g Natriumhydroxid enthält?

④ Wieviel molar ist 30%ige Chlorwasserstoffsäure ($\varrho = 1{,}15\ g \cdot ml^{-1}$)?

⑤ Wieviel Masseprozent Natriumkarbonat enthält 1,557 m Sodalösung ($\varrho = 1{,}15\ g \cdot ml^{-1}$)?

⑥ In 500 ml einer Phosphorsäurelösung sind 163,3 g Phosphorsäure enthalten. Welche Normalität hat die Lösung?

⑦ Wodurch unterscheidet sich ein reales Gas vom idealen Gas?

⑧ Wann zeigt ein reales Gas annähernd ideale Eigenschaften?

gen und Energieumwandlungen verbunden sind. Unelastische Zusammenstöße von Molekülen führen zu chemischen Reaktionen. Die chemischen Reaktionen laufen mit einer bestimmten Geschwindigkeit ab, der **Reaktionsgeschwindigkeit.**

▶ **Die Reaktionsgeschwindigkeit ist der Quotient aus der Änderung der Konzentrationen der reagierenden Stoffe und der Zeit, in der diese Konzentrationsänderung stattgefunden hat.**

Bei den Gasreaktionen muß die Reaktionsgeschwindigkeit von der Anzahl der Zusammenstöße der Moleküle in der Zeit abhängen. Die Stoßzahl ist aber der Anzahl der vorhandenen Moleküle proportional. Für die Gasreaktion

$A + B \longrightarrow C + D$

ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen der Stoßzahl Z und den Konzentrationen $c_A$ und $c_B$ der Ausgangsstoffe A und B (Abb. 7):

$Z \sim c_A$

$Z \sim c_B$

$Z \sim c_A \cdot c_B$

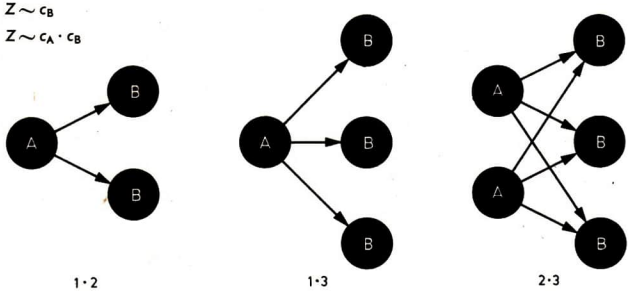



Abb. 7 Die Stoßzahl hängt von der Anzahl der vorhandenen Moleküle ab.

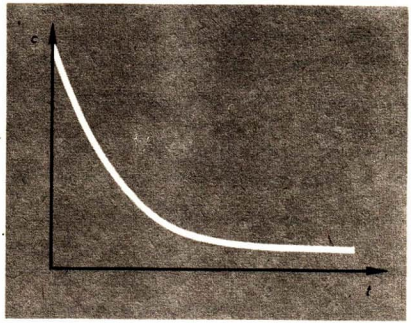



Abb. 8 Die Konzentrationen der Ausgangsstoffe verändern sich mit dem Reaktionsverlauf.

Da die Reaktionsgeschwindigkeit der Konzentrationen der reagierenden Stoffe proportional ist, muß sie sich mit der Zeit ändern. Durch die Bildung der Reaktionsprodukte nehmen die Konzentrationen der Ausgangsstoffe ständig ab (Abb. 8). Damit sinkt zugleich die Reaktionsgeschwindigkeit.

Für die **Augenblicksgeschwindigkeit** der Reaktion

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

gilt deshalb

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

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

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

Der Proportionalitätsfaktor $k$ ist die **Reaktionsgeschwindigkeitskonstante.**

Wenn alle Zusammenstöße der Gasmoleküle zu chemischen Reaktionen führen würden, dann müßten die chemischen Reaktionen mit hoher Reaktionsgeschwindigkeit ablaufen. Das steht aber im Widerspruch zu den Ergebnissen experimenteller Untersuchungen. Offenbar hat nur der Zusammenstoß besonders energiereicher Moleküle eine chemische Reaktion zur Folge. Bei chemischen Reaktionen müssen die Ausgangsstoffe in einen reaktionsbereiten Zustand übergeführt werden. Dazu ist eine Aktivierungsenergie notwendig (Abb. 9).

Bei Temperaturerhöhung wächst die Anzahl der energiereichen Moleküle, die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt zu. Die Reaktionsgeschwindigkeit einer Gasreaktion verdoppelt bis verdreifacht sich bei einer Temperaturerhöhung um 10 °C. Die Geschwindigkeitskonstante $k$ ist demnach stark temperaturabhängig (Abb. 10, ↗ S. 26). ①

Die Reaktionsgeschwindigkeit einer chemischen Reaktion kann auch durch Katalysatoren beeinflußt werden. Katalysatoren erhöhen die Reaktionsgeschwindigkeit einer chemischen Reaktion. Es gibt auch Katalysatoren, die die Reaktionsgeschwindigkeit erniedrigen können.

① Begründen Sie die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit einer Gasreaktion bei Temperaturerhöhung aus den Grundvorstellungen der kinetischen Gastheorie!

② Nennen Sie wichtige Gasreaktionen, deren Reaktionsgeschwindigkeit durch Katalysatoren beschleunigt wird!

Die Herstellung geeigneter Katalysatoren für chemische Reaktionen ist ein Forschungsschwerpunkt in der Deutschen Demokratischen Republik. Hochwirksame Katalysatoren verkürzen die Reaktionszeiten, erhöhen damit den Stoffdurchsatz in den Reaktoren und tragen deshalb zur Steigerung der Arbeitsproduktivität in der chemischen Industrie bei. ②

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

Die Gesetzmäßigkeiten für die Geschwindigkeit von Gasreaktionen gelten auch für andere Reaktionen, bei denen Ausgangsstoffe und Reaktionsprodukte nicht durch Grenzflächen voneinander getrennt sind. Solche Reaktionen werden **homogene Reaktionen** genannt. **Heterogene Reaktionen** laufen in chemischen Systemen mit mehreren **Phasen** ab. Die einzelnen Phasen sind durch scharfe Grenzflächen voneinander getrennt. Bei homogenen Reaktionen besteht das System nur aus einer Phase. Gasreaktionen sind homogene Reaktionen. An heterogenen Reaktionen sind mehrere Phasen

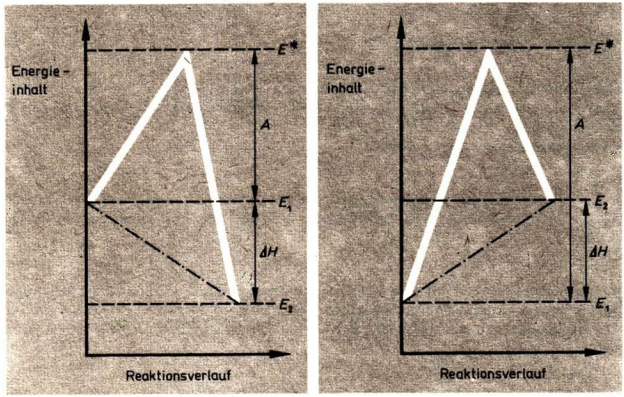



Abb. 9 Die Ausgangsstoffe müssen bei exothermen und endothermen Reaktionen durch Aufnahme der Aktivierungsenergie in einen reaktionsbereiten Zustand übergeführt werden.

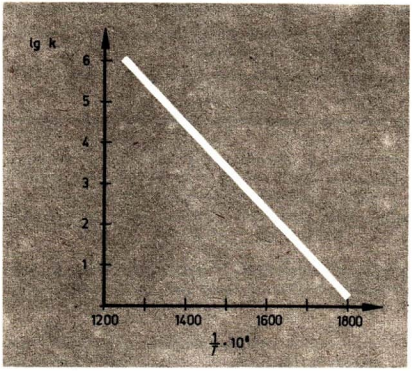



Abb. 10 Die Konstante $k$ für die Reaktionsgeschwindigkeit hängt von der Temperatur ab.

beteiligt. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist bei heterogenen Reaktionen noch zusätzlich von der Größe und der Gestalt der Grenzflächen abhängig, an denen die Reaktionen stattfinden.
① ② ③

## Massenwirkungsgesetz 8

Chemische Reaktionen laufen in geschlossenen Systemen niemals entsprechend der Reaktionsgleichung vollständig ab, sie kommen vielmehr nach einiger Zeit scheinbar zum Stillstand.
Die Geschwindigkeit der Reaktion

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

nimmt mit der Zeit ab, weil die Konzentrationen der Stoffe A und B infolge der Bildung der Stoffe C und D sinken. Die Stoffe C und D ihrerseits reagieren wieder zu den Stoffen A und B:

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

Infolge der ständig zunehmenden Konzentrationen der Stoffe C und D wird die Reaktionsgeschwindigkeit dieser Reaktionen größer. Schließlich stellt sich ein Zustand ein, bei dem die Reaktionsgeschwindigkeiten für die Hinreaktion und für die Rückreaktion gleich sind.

$$v_H = v_R$$

Die Ausgangsstoffe und die Reaktionsprodukte befinden sich dann im **chemischen Gleichgewicht** (Abb. 11).
④

① Weshalb gehören alle Gasreaktionen zu den homogenen Reaktionen?

② Inwiefern sind Reaktionen in Gasen und Reaktionen in verdünnten Lösungen vergleichbar?

③ Nennen Sie Beispiele für Reaktionen, an denen feste Phasen beteiligt sind!

④ Inwiefern ist das chemische Gleichgewicht ein dynamisches Gleichgewicht?

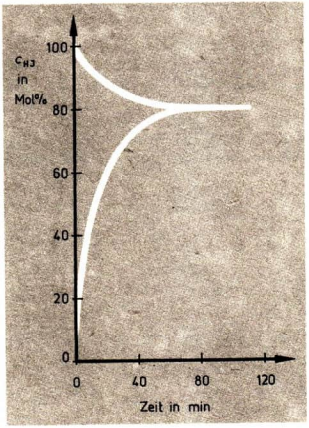



Abb. 11 Zwischen Jod, Wasserstoff und Jodwasserstoff stellt sich ein chemisches Gleichgewicht ein.

▶ **Bei chemischen Reaktionen, die in einem geschlossenen System ablaufen, bildet sich ein chemisches Gleichgewicht aus. Es ist erreicht, wenn die Reaktionsgeschwindigkeiten der Hinreaktion und der Rückreaktion einander gleich sind. Die Konzentrationen der Ausgangsstoffe und der Reaktionsprodukte bleiben im Gleichgewicht unverändert.**

Die chemischen Reaktionen führen zu einem dynamischen Gleichgewicht. Es herrscht kein Zustand der Ruhe. Ständig laufen Hinreaktion und Rückreaktion ab. Das Verhältnis von Hin- und Rückreaktion ist ein Beispiel für die überall in Natur und Gesellschaft auftretenden dialektischen Widersprüche. Die Einheit der Gegensätze Hinreaktion und Rückreaktion zeigt sich darin, daß in einem geschlossenen System eine Reaktion nicht ohne die andere existieren kann. Der Kampf der Gegensätze führt zu einem dynamischen Gleichgewicht, der nicht durch Ruhe, sondern fortdauernde Bewegung der Materie gekennzeichnet ist.
Die Reaktionsgeschwindigkeit einer homogenen chemischen Reaktion ist im einfachsten Falle das Produkt aus der temperaturabhängigen Geschwindigkeitskonstanten und den Konzentrationen der reagierenden Stoffe:

$v_H = k_1 \cdot c_A \cdot c_B$

$v_R = k_2 \cdot c_C \cdot c_D$

Für das chemische Gleichgewicht gilt dann

$v_H = v_R$

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

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

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

Diese Beziehung wird als **Massenwirkungsgesetz (MWG)** bezeichnet. Die Konstante $K_c$ ist die **Gleichgewichtskonstante.**

▶ **Im Gleichgewicht ist der Quotient aus dem Produkt der Konzentrationen der Reaktionsprodukte und dem Produkt der Konzentrationen der Ausgangsstoffe eine Konstante.**

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

■ $CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2$

$$\frac{c_{CO_2} \cdot c_{H_2}}{c_{CO} \cdot c_{H_2O}} = K_c$$

Ein Faktor in den Reaktionsgleichungen tritt in der Gleichung des Massenwirkungsgesetzes als Exponent auf.

■ $H_2 + J_2 \rightleftarrows 2\,HJ$

$$\frac{c_{HJ}^2}{c_{H_2} \cdot c_{J_2}} = K_c$$

Die Größe für die Gleichgewichtskonstante $K_c$ kann verschiedene Einheiten besitzen.

■ $N_2 + 3\,H_2 \rightleftarrows 2\,NH_3$

$$\frac{c_{NH_3}^2}{c_{N_2} \cdot c_{H_2}^3} = K_c$$

Wenn die Konzentrationen der reagierenden Stoffe in mol $\cdot$ l$^{-1}$ angegeben werden, dann hat die Gleichgewichtskonstante $K_c$ beim Ammoniakgleichgewicht die Einheit mol$^{-2} \cdot$ l$^2$. Sind $a$, $b$, $c$ und $d$ die Anzahl Mol der Stoffe A, B, C und D, dann nimmt für die Reaktion

$a\,A + b\,B \rightleftarrows c\,C + d\,D$

die Gleichung des Massenwirkungsgesetzes folgende Form an: ①

$$\frac{c_C^c \cdot c_D^d}{c_A^a \cdot c_B^b} = K_c$$

$d + c - a - b = \Delta n.$

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

$2\,NO + O_2 \rightleftarrows 2\,NO_2$

$2\,NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$

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

Welche Einheit hat jeweils die Gleichgewichtskonstante $K_c$, wenn die Konzentrationen der Stoffe in mol · $l^{-1}$ angegeben werden?

Die Gleichgewichtskonstante $K_c$ ist wie die Geschwindigkeitskonstanten $k_1$ und $k_2$ für eine gegebene Temperatur eine Konstante. Änderungen von $k_1$ und $k_2$ durch Temperaturerhöhung oder -erniedrigung führen zwangsläufig zu einer anderen Lage des chemischen Gleichgewichts und damit zu anderen Größen der Gleichgewichtskonstante $K_c$. Bei endothermen Reaktionen nimmt die Gleichgewichtskonstante $K_c$ mit steigender Temperatur zu, bei exothermen Reaktionen dagegen ab (Abb. 12).

Aus der Größe der Gleichgewichtskonstante $K_c$ ist die Lage des chemischen Gleichgewichts ersichtlich. Bei großen Werten der Gleichgewichtskonstante $K_c$ liegt das chemische Gleichgewicht auf der Seite der Reaktionsprodukte, bei kleinen Größen von $K_c$ liegt das Gleichgewicht auf der Seite der Ausgangsstoffe. Die Gleichung des Massen-

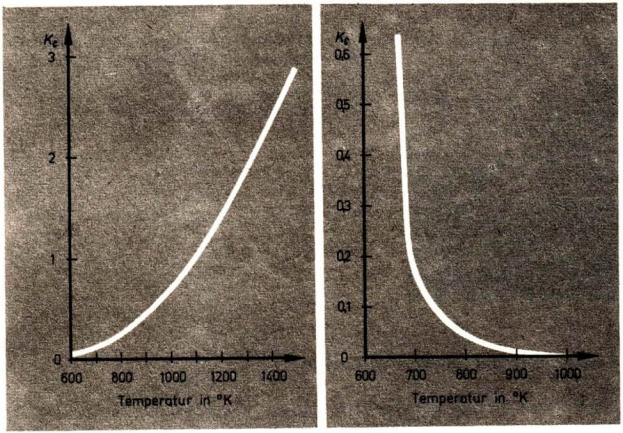



Abb. 12 Bei endothermen Reaktionen steigt die Gleichgewichtskonstante $K_c$ mit zunehmender Temperatur:

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

Die Gleichgewichtskonstante $K_c$ für die Ammoniaksynthese sinkt mit zunehmender Temperatur:

$N_2 + 3\,H_2 \rightleftarrows 2\,NH_3 \qquad \Delta H = -\,22$ kcal · $mol^{-1}$

wirkungsgesetzes läßt damit Rückschlüsse auf die Ausbeute an Reaktionsprodukten zu. Wird die Konzentration eines Ausgangsstoffes erhöht, so muß sich durch chemische Reaktion der Ausgangsstoffe auch die Konzentration der Reaktionsprodukte erhöhen, damit $K_c$ eine Konstante bleibt. Die Ausbeute an Reaktionsprodukten vergrößert sich auch, wenn ein Reaktionsprodukt ständig aus dem Gleichgewicht entfernt wird. Katalysatoren erhöhen sowohl die Geschwindigkeit der Hinreaktion als auch der Rückreaktion. Sie haben keinen Einfluß auf die Größe der Gleichgewichtskonstante $K_c$. ①

Das Massenwirkungsgesetz wurde 1867 gemeinsam von dem norwegischen Mathematiker *Cato Maximilian Guldberg* und dem norwegischen Chemiker *Peter Waage* entdeckt (Abb. 13). Sie beantworteten damit die jahrzehntelang gestellte Frage nach der Triebkraft chemischer Reaktionen. Nach etwa 300 quantitativen Untersuchungen kamen die beiden Forscher zu der Erkenntnis, daß diese Triebkraft von der Konzentration der reagierenden Stoffe abhängt. Sie erkannten, daß prinzipiell alle chemischen Reaktionen umkehrbar sind und daher in einem geschlossenen System zu einem dynamischen Gleichgewicht führen.

Im Gegensatz zum Prinzip von *Le Chatelier* erlaubt das Massenwirkungsgesetz quantitative Aussagen über chemische Reaktionen. Aus dem Massenwirkungsgesetz ergeben sich aber auch Möglichkeiten, chemische Reaktionen mit optimalen Ausbeuten an Reaktionsprodukten unter günstigen wirtschaftlichen Bedingungen durchzuführen. Die Beherrschung und konsequente Ausnutzung des Massenwirkungsgesetzes in der chemischen Industrie führt zu einer hohen Rentabilität kostspieliger Anlagen, zu großer Arbeitsproduktivität und zu niedrigen Kosten für die Reaktionsprodukte. ②

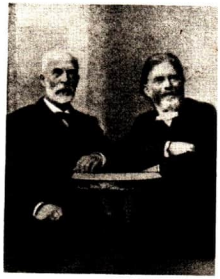


Abb. 13 *Cato Maximilian Guldberg* (1836 bis 1902) und *Peter Waage* (1833 bis 1900) entdeckten gemeinsam das „Gesetz der chemischen Massenwirkung". Auch der Begriff der Aktivierungsenergie wurde schon von ihnen zur Erklärung der Reaktionsgeschwindigkeit eingeführt.

## Zustandsänderungen von Gasen 9

Der Zusammenhang zwischen Temperatur, Druck und Volumen beim idealen Gas wird in der **allgemeinen Zustandsgleichung** des idealen Gases zusammengefaßt. In die Gleichung

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

ist der Druck $p$ in atm, das Volumen $v$ in l, die Masse $m$ in g und die Temperatur $T$ in °K einzusetzen.

① Wie kann beim Estergleichgewicht eine hohe Ausbeute an Ester erreicht werden?

② Nennen Sie das *Le Chatelliersche* Prinzip! Zeigen Sie, daß sich alle Aussagen dieses Prinzips aus dem Massenwirkungsgesetz herleiten lassen!

③ Welches Volumen nimmt eine Masse von 44 g Sauerstoff im Normzustand und bei 22 °C und 750 Torr ein?

④ Eine bestimmte Menge Kohlendioxid beansprucht bei 12 °C ein Volumen von 10 l. Berechnen Sie das Volumen, wenn die vorliegende Menge Kohlendioxid isobar auf 4 °C abgekühlt wird!

⑤ Aus 1 kg technischem Kalziumkarbid entsteht bei 18 °C und 740 Torr ein Volumen von 332 l Äthin. Wie hoch ist die Konzentration des Kalziumkarbids im technischen Produkt?

⑥ Das Volumen von 1 l eines Gases hat bei 25 °C und 742 Torr eine Masse von 1,711 g. Wie groß ist die molare Masse des Gases?

⑦ Die Konzentration des Sauerstoffes in der Luft beträgt etwa 21 Vol%. Der Gesamtdruck der Luft wird mit 1 atm angenommen. Wie groß ist der Partialdruck des Sauerstoffs in der Luft?

Häufig wird die Stoffmenge $n$ für Berechnungen herangezogen. Zwischen der Masse $m$, der molaren Masse $M$ und der Stoffmenge $n$ besteht folgende Beziehung:

$m = M \cdot n$

Aus der Gaskonstante $R$ kann die molare Gaskonstante $R_0$ abgeleitet werden:

$M \cdot R = R_0$

Die Zustandsgleichung des idealen Gases erhält dann eine andere Form.

▶ **Für die Zustandsänderung des idealen Gases gilt die allgemeine Zustandsgleichung:**

$p \cdot v = n \cdot R_0 \cdot T$

Wird der Druck $p$ in atm, das Volumen $v$ in l, die Stoffmenge $n$ in mol und die Temperatur $T$ in °K angegeben, so erhält die molare Gaskonstante $R_0$ die Größe

$R_0 = 0{,}082\ \text{l} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{grd}^{-1}$. ③ ④ ⑤ ⑥

Die Zustandsgleichung des idealen Gases gilt auch für ideale Gasgemische. Der Gesamtdruck $p$ des Gasgemisches ist gleich der Summe der **Partialdrücke** (Teildrücke) $p_1, p_2, \ldots, p_i$ der Bestandteile des Gasgemisches:

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

$p = \sum_i p_i$

In gleicher Weise ergeben sich auch die **Partialvolumen** $v_i$ und die **Partialstoffmengen** $n_i$. Für ein Gasgemisch gilt: ⑦

$$\frac{p_i}{p} = \frac{v_i}{v} = \frac{n_i}{n}$$

Bei der Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf Gasreaktionen werden häufig die Konzentrationen der reagierenden Stoffe in Partialdrücken eingesetzt. Die Gleichgewichtskonstante erhält dann die Bezeichnung $K_p$.

Für die Gasreaktion

$$a\,A + b\,B \rightleftarrows c\,C + d\,D$$

können zwei Gleichungen des Massenwirkungsgesetzes angegeben werden:

$$\frac{c_C^c \cdot c_D^d}{c_A^a \cdot c_B^b} = K_c$$

$$\frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} = K_p$$

Dabei hat $K_c$ die Einheit $(\text{mol} \cdot \text{l}^{-1})^{c+d-a-b}$, die Einheit von $K_p$ ist $\text{atm}^{c+d-a-b}$. Zwischen den Gleichgewichtskonstanten $K_c$ und $K_p$ besteht auf Grund der Beziehungen

$$c = \frac{n}{v}$$

$$c = \frac{p}{R_0 T}$$

folgender Zusammenhang: ①

$$K_c = \frac{\left(\frac{p_C}{R_0 T}\right)^c \cdot \left(\frac{p_D}{R_0 T}\right)^d}{\left(\frac{p_A}{R_0 T}\right)^a \cdot \left(\frac{p_B}{R_0 T}\right)^b}$$

$$K_c = K_p \cdot \left(\frac{1}{R_0 T}\right)^{c+d-a-b}$$

$$K_c = K_p \cdot \left(\frac{1}{R_0 T}\right)^{\Delta n}$$

## Konvertierung von Synthesegas 10

Bei der Ammoniaksynthese muß Kohlenmonoxid aus dem Synthesegas entfernt werden. Weiterhin ist auf eine hohe Konzentration des Wasserstoffes im Gasgemisch zu achten. Das Synthesegas zur Ammoniakherstellung wird deshalb häufig konvertiert. Die **Konvertierung** des Wassergases verläuft nach folgender Reaktionsgleichung

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

Im Gleichgewicht ist bei dieser Reaktion die Änderung der Anzahl Mol der vier Stoffe $\Delta n = 0$.

In die Gleichung des Massenwirkungsgesetzes können deshalb statt der Konzentration auch alle der Konzentration proportionalen Größen eingesetzt werden.

■ Bei 900 °K reagieren 60 l Wasserdampf mit 40 l Kohlenmonoxid. Das Gleichgewicht ist erreicht, wenn 30 l Kohlendioxid und 30 l Wasserstoff entstanden sind. Welche Größe hat die Gleichgewichtskonstante $K_c$?

① Bei welchen Gasreaktionen sind die Zahlenwerte der beiden Gleichgewichtskonstanten $K_c$ und $K_p$ identisch?

② Füllen Sie Tabelle 4 vollständig aus! Stellen Sie die Abhängigkeit des Wasserdampfvolumens vom Prozentgehalt der Entfernung des Kohlenmonoxids aus dem Gasgemisch grafisch dar! Schätzen Sie durch grafische Extrapolation ab, wieviel Liter Wasserdampf zur Entfernung von 99,5% Kohlenmonoxid benötigt werden!

③ Wieviel Mol Wasserstoff enthält ein Gasgemisch im Gleichgewicht bei 900 °K, wenn die stöchiometrische, 2fache, 3fache, 5fache und 10fache Menge an Wasserdampf eingesetzt wird? Die Gleichgewichtskonstante beträgt bei 900 °K $K_c = 3$. Stellen Sie den Gehalt an Wasserstoff (in mol) in Abhängigkeit vom Wasserzusatz (in mol Wasserdampf je mol Kohlenmonoxid) grafisch dar! Diskutieren Sie den Kurvenverlauf!

Bei quantitativer Reaktion entstehen aus 1 l Wasserdampf und 1 l Kohlenmonoxid 1 l Kohlendioxid und 1 l Wasserstoff. Das Stoffgemisch enthält deshalb im Gleichgewicht

(60 — 30) l Wasserdampf = 30 l Wasserdampf
(40 — 30) l Kohlenmonoxid = 10 l Kohlenmonoxid
30 l Kohlendioxid
30 l Wasserstoff

Bei der Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die Konvertierung ergibt sich

$$K_c = \frac{c_{CO_2} \cdot c_{H_2}}{c_{CO} \cdot c_{H_2O}}$$

$$K_c = \frac{v_{CO_2} \cdot v_{H_2}}{v_{CO} \cdot v_{H_2O}}$$

$$K_c = \frac{30\,l \cdot 30\,l}{10\,l \cdot 30\,l}$$

$K_c = 3$

Die Gleichgewichtskonstante $K_c$ beträgt 3 bei 900 °K.

■ Ein Synthesegas enthält 50 Vol% Wasserstoff, 15 Vol% Kohlenmonoxid, 1 Vol% Kohlendioxid und 34 Vol% Stickstoff. Durch Reaktion mit überschüssigem Wasserdampf soll das Kohlenmonoxid zu 90%, 95%, 98% oder 99% entfernt werden. Wieviel Liter Wasserdampf sind einem Volumen von 100 l Gasgemisch zuzusetzen? Die Gleichgewichtskonstante $K_c$ beträgt bei 650 °K

$K_c = 15$.

In 100 l Gasgemisch sind 15 l Kohlenmonoxid enthalten. Wenn 90% des Kohlenmonoxids aus dem Gasgemisch entfernt werden sollen, dann reagieren von 15 l Kohlenmonoxid 13,5 l zu Kohlendioxid. Im Gleichgewicht bestehen von den 100 l Gasgemisch noch 1,5 l aus Kohlenmonoxid (Tab. 4, S. 34). ②
Eine quantitative Entfernung des Kohlenmonoxids ist technisch nur schwer zu realisieren. Es ist unwirtschaftlich, einen mehr als 30fachen Überschuß an Wasserdampf für eine 99%ige Reaktion des Kohlenmonoxids anzuwenden. Deshalb wird in der Industrie das restliche Kohlenmonoxid durch eine ammoniakalische Lösung von Kupfer(I)-chlorid entfernt. ③

Tabelle 4
Volumen der Ausgangsstoffe und Reaktionsprodukte bei der Konvertierung von Synthesegas

| Partialvolumen der Stoffe | Anteil des entfernten Kohlenmonoxids in % | Volumen vor Beginn der Reaktion in l | bei der Reaktion verbrauchte beziehungsweise gebildete Volumen in l | Volumen im Gleichgewicht in l | erforderliches Volumen Wasserdampf in l |
|---|---|---|---|---|---|
| $V_{H_2O}$ | 90<br>95<br>98<br>99 | $x$ | 13,5 | $x - 13,5$ | 54,42[1] 3,63[2]<br>6,61<br>16,03<br>31,45 |
| $V_{CO}$ | 90<br>95<br>98<br>99 | 15 | 13,5 | 1,5 | — |
| $V_{CO_2}$ | 90<br>95<br>98<br>99 | 1 | 13,5 | 14,5 | — |
| $V_{H_2}$ | 90<br>95<br>98<br>99 | 50 | 13,5 | 63,5 | — |

Ein Wassergas enthält 50 Vol% Wasserstoff, 40 Vol% Kohlenmonoxid, 5 Vol% Kohlendioxid und 5 Vol% Stickstoff. Das Wassergas soll als Synthesegas für die Methanolsynthese eingesetzt werden und Kohlenmonoxid und Wasserstoff im Volumenverhältnis 1 : 2 enthalten. Wie groß muß das Volumenverhältnis zwischen Kohlenmonoxid und Wasserdampf gewählt werden, damit die Konvertierung bei 800 °K ein entsprechendes Synthesegas liefert? Die Gleichgewichtskonstante $K_c$ beträgt bei 800 °K

$K_c = 4$. ①

Im gleichen Volumen verschiedener Gase ist jeweils die gleiche Anzahl Mol enthalten. Die Konzentrationen der einzelnen Gase im Stoffgemisch können daher auch in Mol%, das Verhältnis Kohlenmonoxid zu Wasserstoff als Molverhältnis angegeben werden. Die umgesetzte Anzahl Mol bei der Konvertierung soll $x$ sein, $y$ die gesuchte Anzahl Mol Wasserdampf.

[1] für 15 l Kohlenmonoxid
[2] für 1 l Kohlenmonoxid

① Wie groß muß das Molverhältnis Kohlenmonoxid : Wasserdampf sein, damit das Molverhältnis Kohlenmonoxid : Wasserstoff 1 : 3 beziehungsweise 1 : 4 wird?

② Berechnen Sie nach den Werten der Tabelle 5 für beide Reaktionsgemische die Gleichgewichtskonstante $K_c$!

Im Gleichgewicht gilt dann

$$(40 - x) \text{ mol CO} + (y - x) \text{ mol } H_2O \rightleftarrows (5 + x) \text{ mol } CO_2 + (50 + x) \text{ mol } H_2$$

$$n_{CO} : n_{H_2} = 1 : 2$$

$$n_{CO} : n_{H_2} = (40 - x) \text{ mol} : (50 + x) \text{ mol}$$

$$x = 10$$

Aus der Anwendung des Massenwirkungsgesetzes ergibt sich $y$

$$K_c = \frac{c_{CO_2} \cdot c_{H_2}}{c_{CO} \cdot c_{H_2O}}$$

$$K_c = \frac{n_{CO_2} \cdot n_{H_2}}{n_{CO} \cdot n_{H_2O}}$$

$$4 = \frac{15 \text{ mol} \cdot 60 \text{ mol}}{30 \text{ mol} \cdot (y - 10) \text{ mol}}$$

$$y = 17{,}5$$

Die Anzahl Mol Kohlenmonoxid und Wasserdampf müssen zueinander im Verhältnis

$$n_{CO} : n_{H_2} = 40 : 17{,}5$$

$$n_{CO} : n_{H_2} = 1 : 0{,}438$$

stehen, damit das vorgegebene Wassergas für die Methanolsynthese eingesetzt werden kann.

## Oxydation von Schwefeldioxid 11

Bei vielen technischen Verfahren zur Herstellung von Schwefelsäure erfolgt die katalytische Oxydation von Schwefeldioxid zu Schwefeltrioxid durch Luftsauerstoff:

$$2\,SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,SO_3 \qquad \Delta H = -45{,}2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Wie bei allen technischen Reaktionen ist eine hohe Ausbeute an Reaktionsprodukten entscheidend für die Effektivität des Verfahrens. Aus der Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die Reaktion ist ersichtlich, daß durch Verwendung eines Sauerstoffüberschusses die Ausbeute an Schwefeltrioxid beträchtlich gesteigert werden kann (Tab. 5, S. 36). ②

Aus der Aufgabenstellung ist eine bestimmte Ausbeute bei festgelegter Temperatur und festgelegter Menge an Schwefeldioxid erforderlich. Da die Reaktion unter Änderung

Tabelle 5 Erhöhung der Schwefeltrioxidausbeute durch Sauerstoffüberschuß bei 600 °C und 1 atm

| Zusammensetzung des Gemisches der Ausgangsstoffe | | Zusammensetzung des Stoffgemisches im Gleichgewicht | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Vol% $SO_2$ | Vol% $O_2$ | Vol% $SO_3$ | Vol% $SO_2$ | Vol% $O_2$ | Vol% $SO_3$: Vol% $SO_2$ |
| 66,7 | 33,3 | 68,2 | 21,2 | 10,6 | 3,22 : 1 |
| 33,3 | 66,7 | 34,6 | 4,5 | 60,9 | 7,69 : 1 |

der Anzahl Mol verläuft, wird mit den Partialdrücken gerechnet, da sie auf Grund der Gasgesetze einfacher auszudrücken sind als die Konzentrationen.

Wieviel Liter Sauerstoff muß man 100 l Schwefeldioxid zumischen, damit die Ausbeute an Schwefeltripxid (in Vol% des umgesetzten Schwefeldioxids) 70%; 80%; 86%; 87%; 87,2% und 88% beträgt? Der Druck beträgt 1 atm.

$K_p = 48\ \text{atm}^{-1}$ (bei 500 °C).

Nach der Reaktionsgleichung reagieren 2 Volumen (mol) Schwefeldioxid mit 1 Volumen (mol) Sauerstoff zu 2 Volumen (mol) Schwefeltrioxid. Bei einem Volumen von 100 l Schwefeldioxid bedeutet eine 70%ige Ausbeute, daß sich 70 l Schwefeldioxid mit 35 l Sauerstoff zu 70 l Schwefeltrioxid umsetzen. Bezeichnet man die Anzahl Liter des anfänglich vorhandenen Sauerstoffvolumens mit $x$, so liegen im Gleichgewicht vor:
30 l Schwefeldioxid; $(x\ \text{l} - 35\ \text{l})$ Sauerstoff; 70 l Schwefeltrioxid
Das im Gleichgewicht vorhandene Gesamtvolumen $v$ beträgt:

$v = 30\ \text{l} + x\ \text{l} - 35\ \text{l} + 70\ \text{l}$

$v = x\ \text{l} + 65\ \text{l}$

Damit ergeben sich die Partialdrücke der reagierenden Stoffe zu:

$$p_{SO_2} = \frac{30}{x + 65}\ \text{atm}$$

$$p_{O_2} = \frac{x - 35}{x + 65}\ \text{atm}$$

$$p_{SO_3} = \frac{70}{x + 65}\ \text{atm}$$

und $x$ durch Anwendung des Massenwirkungsgesetzes zu:

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

$$K_p = \frac{70^2}{(x + 65)^2} \cdot \frac{(x + 65)^2}{30^2} \cdot \frac{x + 65}{x - 35}\ \text{atm}^{-1}$$

$x = 47{,}79$

47,79 l Sauerstoff sind erforderlich, um 100 l Schwefeldioxid zu 70% zu oxydieren. ①

① Aus einem Gemisch von 10 Vol% Schwefeldioxid und 90 Vol% Sauerstoff werden bei 575 °C und 1 atm 90% des Schwefeldioxids in Schwefeltrioxid übergeführt. Bestimmen Sie $K_p$!

② Wieviel Liter Luft sind bei 80%iger Ausbeute an Schwefeltrioxid erforderlich?

Entsprechend sind die anderen Aufgaben zu lösen. Bei einer Ausbeute von 87,2% tritt ein negativer Wert für $x$ auf. Das bedeutet, daß unter den herrschenden Bedingungen (Temperatur 500 °C, Druck 1 atm) die geforderte Ausbeute nicht realisiert werden kann. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Tabelle 6
Abhängigkeit der Schwefeltrioxidausbeute von der Menge an zugesetztem Sauerstoff bei konstanter Menge an Schwefeldioxid ($t = 500$ °C; $p = 1$ atm)

| Volumen Schwefeldioxid in l | geforderte Ausbeute an Schwefeltrioxid in Vol% | einzusetzendes Volumen Sauerstoff in l |
|---|---|---|
| 100 | 70 | 47,79 |
| 100 | 80 | 90,00 |
| 100 | 86 | 410,6 |
| 100 | 87 | 1 437 |
| 100 | 87,2 | 2 895 |
| 100 | 88 | (negativer Wert) |

Aus Tabelle 6 geht hervor, daß es unter den angegebenen Bedingungen wenig sinnvoll ist, eine höhere Ausbeute als 80% anzustreben, da sonst die umzusetzenden Gasvolumen zu groß werden. Da Sauerstoff gewöhnlich in Form von Luft zugeführt wird, erhöht sich das Gesamtvolumen noch weiter. ②

## Ammoniaksynthese 12

Bei der Ammoniaksynthese arbeitet man mit stöchiometrischen Mengen von Stickstoff und Wasserstoff und mit hohem Druck, da auf Grund des Prinzips von *Le Chatelier* bei Reaktionen unter Volumenminderung die Ausbeuten durch Druckerhöhung begünstigt werden. Nach der Reaktionsgleichung

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

tritt eine Volumenverminderung auf die Hälfte ein. Es werden deshalb die Ammoniakausbeuten in Abhängigkeit vom Gesamtdruck $p$ berechnet.

■ Wieviel Volumenprozent Ammoniak liegen im Reaktionsgemisch im Gleichgewicht vor, wenn Stickstoff und Wasserstoff im Volumenverhältnis 1:3 zur Reaktion gebracht werden? Der Gesamtdruck beträgt
30 atm, 100 atm, 200 atm, 300 atm, 600 atm und 1000 atm.

$K_c = 5{,}51 \cdot 10^{-2}\ \text{mol}^{-2} \cdot \text{l}^2$ (bei 500 °C).

Da $\Delta n \neq 0$ ist und $K_c$ in $\text{mol}^{-2} \cdot \text{l}^2$ gegeben ist, müssen in die Gleichung des Massenwirkungsgesetzes die molaren Konzentrationen eingesetzt werden. Auf Grund der Reaktionsgleichung setzen sich $x$ l Stickstoff mit $3x$ l Wasserstoff zu $2x$ l Ammoniak um. Geht man von 25 l Stickstoff und 75 l Wasserstoff aus, so liegen im Gleichgewicht nebeneinander vor:

$(25 - x)$ l Stickstoff

$(75 - 3x)$ l Wasserstoff $= 3\,(25 - x)$ l Wasserstoff

$2x$ l Ammoniak

Das Gesamtvolumen im Gleichgewicht beträgt:

$v = (25 - x)\,\text{l} + 3\,(25 - x)\,\text{l} + 2x\,\text{l}$

$v = (100 - 2x)\,\text{l}.$

Bezeichnet man den Gesamtdruck mit $p$, so gilt für die Stoffmengen $n$,

$$n_i = \frac{p\,v_i}{R_0\,T}$$

und für die molare Konzentration $c_i$:

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

$$c_i = \frac{p}{R_0\,T\,v}\,v_i$$

$$c_{NH_3} = \frac{p}{R_0\,T\,(100 - 2x)}\,2x$$

$$c_{N_2} = \frac{p}{R_0\,T\,(100 - 2x)}\,(25 - x)$$

$$c_{H_2} = \frac{p}{R_0\,T\,(100 - 2x)}\,3\,(25 - x)$$

Durch Anwendung des Massenwirkungsgesetzes ergibt sich:

$$K_c = \frac{c^2_{NH_3}}{c_{N_2} \cdot c^3_{H_2}}$$

$$K_c = \frac{p^2\,(2x)^2}{[R_0\,T\,(100 - 2x)]^2} \cdot \frac{R_0\,T\,(100 - 2x)}{p\,(25 - x)} \cdot \frac{[R_0\,T\,(100 - 2x)]^3}{p^3 \cdot 3^3\,(25 - x)^3} \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}}\right)^{-2}$$

$$K_c = \frac{(2x)^2\,[R_0\,T\,(100 - 2x)]^2}{p^2\,(25 - x)^4 \cdot 27} \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}}\right)^{-2}$$

Auf beiden Seiten läßt sich die Quadratwurzel ziehen:

$$\sqrt{K_c} = \frac{4x\,R_0\,T\,(50 - x)}{p\,(25 - x)^2\,\sqrt{27}} \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}}\right)^{-1}$$

Einsetzen der Zahlenwerte ergibt:

$$\sqrt{0{,}0551} = \frac{4 \cdot 0{,}082 \cdot 773\,(50x - x^2)}{p\,(25 - x)^2 \cdot \sqrt{27}} \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}}\right)^{-1}$$

① Warum ist es nicht sinnvoll, die Ammoniaksynthese bei zu hohen Drücken durchzuführen?

② Stellen Sie die Abhängigkeit der Ammoniakausbeute vom Druck bei 500 °C grafisch dar! Benutzen Sie dabei die Angaben in Tabelle 7!

$$4{,}81 \cdot 10^{-3} p = \frac{50x - x^2}{(25 - x)^2}$$

In diese Formel sind nacheinander die angegebenen Drücke einzusetzen. Bei $p = 30$ atm ist $x = 1{,}63$. Die Volumenprozente Ammoniak lassen sich folgendermaßen ermitteln:

$v_{NH_3} = 2x$ l

$v_{NH_3} = 3{,}26$ l

$v = (100 - 2x)$ l

$v = 96{,}74$ l

$$c_{Vol\%} = \frac{3{,}26}{96{,}74} \cdot 100$$

$c_{Vol\%} = 3{,}45$

Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 zusammengestellt. ①

Tabelle 7
Abhängigkeit der Ammoniakausbeute vom Druck bei 500 °C und stöchiometrischen Mengen an Ausgangsstoffen

| Gesamtdruck in atm | Ausbeute an Ammoniak | |
|---|---|---|
| | in l, bezogen auf 100 l Ausgangsgemisch | in Vol% |
| 1 | 0,12 | 0,12 |
| 30 | 3,26 | 3,45 |
| 100 | 8,92 | 9,84 |
| 200 | 14,30 | 16,69 |
| 300 | 18,02 | 21,98 |
| 600 | 24,64 | 32,70 |
| 1 000 | 29,26 | 41,36 |

Tabelle 7 zeigt, daß die Ausbeute an Ammoniak mit steigendem Druck zunimmt. Im VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht" wird die Ammoniaksynthese bei 200···300 atm und 500 °C betrieben. ②

Nach dem Auflösen eines Salzes in Wasser liegen frei bewegliche Ionen vor. Auf Grund der Ladung der Ionen und der Dipoleigenschaften der Wassermoleküle kommt es zwischen beiden zu elektrischen Wechselwirkungen. Die Ionen sind deshalb in Wasser von einer Anzahl Wassermoleküle umgeben. Sie ist abhängig von der Ladung und der Größe der Ionen. Die Ionen sind „hydratisiert". ① ②
Salzlösungen leiten den elektrischen Strom, da die Ionen entsprechend ihrer Ladung im elektrischen Feld wandern und damit Ladung transportieren. Die elektrische Leitfähigkeit einer solchen Lösung hängt ab von der Ionenkonzentration. Bei verdünnten Lösungen ist sie dieser proportional. ③
Auch chemisch reines Wasser zeigt eine sehr geringe Leitfähigkeit (Tab. 8). In Wasser ist also auch eine geringe Anzahl von Ionen vorhanden, die durch Dissoziation von Wassermolekülen entstanden sein müssen.

Tabelle 8
Spezifische Leitfähigkeit von wäßrigen Kaliumchloridlösungen und Wasser bei 20 °C

| Elektrolyt | spezifische Leitfähigkeit in $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ |
|---|---|
| 0,1 n Kaliumchloridlösung | $1{,}2 \cdot 10^{-2}$ |
| 0,02 n Kaliumchloridlösung | $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ |
| 0,01 n Kaliumchloridlösung | $1{,}3 \cdot 10^{-3}$ |
| Wasser | $4{,}3 \cdot 10^{-8}$ |

▶ **Elektrolytische Dissoziation ist der reversible Zerfall einer chemischen Verbindung in frei bewegliche Ionen.**

Die elektrolytische Dissoziation des Wassers ist mit der Polarität der Atombindungen im Wassermolekül zu erklären. Nach den Vorstellungen der kinetischen Theorie besitzen die einzelnen Moleküle eines gasförmigen oder flüssigen Stoffes unterschiedliche Energie. In energiereichen Wassermolekülen kann es zum Bruch einer Atombindung kommen, so daß Wasserstoff-Ionen abgespalten werden. Diese Dissoziation wird unterstützt durch benachbarte Wassermoleküle, die die gebildeten Ionen sofort hydratisieren. Da die Anzahl der energiereichen Moleküle mit steigender Temperatur zunimmt, steigt auch die Dissoziation des Wassers bei Temperaturerhöhung. Beim Abspalten eines Wasserstoff-Ions von einem Wassermolekül bleibt ein Hydroxid-Ion zurück. ④
Die Dissoziation des Wassers verläuft also nach folgender Gleichung:

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

Die Konzentrationen der Wasserstoff-Ionen und Hydroxid-Ionen in reinem Wasser müssen demnach einander gleich sein.
Da sich bei dieser Reaktion, wie bei allen chemischen Reaktionen, ein Gleichgewicht einstellt, kann man hierauf das Massenwirkungsgesetz anwenden:

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

① Erläutern Sie die Vorgänge, die zum Auflösen eines Salzes in Wasser führen!

② Stellen Sie Vermutungen an, welche Eigenschaften des Ions die Hydratationszahl beeinflussen!

③ Warum ist die elektrische Leitfähigkeit einer Salzlösung von der Ionenkonzentration abhängig?

④ Weshalb sind die Wasserstoff-Sauerstoff-Bindungen im Wassermolekül polarisierte Atombindungen?

⑤ Berechnen Sie die Konzentrationen der Wasserstoff-Ionen in 3 n, 1 n, $2 \cdot 10^{-2}$ n, $10^{-3}$ n, $4{,}75 \cdot 10^{-5}$ n Chlorwasserstoffsäure und Natriumhydroxidlösung! Chlorwasserstoff und Natriumhydroxid sind in Wasser vollständig dissoziiert.

Die Konzentration des Wassers ist gegenüber den Konzentrationen der Wasserstoff-Ionen und Hydroxid-Ionen sehr groß. Da sie sich bei Reaktionen im Verhältnis zu den Wasserstoff- und Hydroxid-Ionenkonzentrationen kaum ändert, kann sie als konstant betrachtet und in die Gleichgewichtskonstante $K$ einbezogen werden:

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

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

wobei $K_w$ eine bei einer bestimmten Temperatur konstante Größe darstellt. Die Konzentrationen von Wasserstoff- und Hydroxid-Ionen werden in mol · l$^{-1}$ angegeben. $K_w$ hat demnach die Einheit mol$^2$ · l$^{-2}$.

▶ **Die Beziehung $c_{H^+} \cdot c_{OH^-} = K_w$ ist das Ionenprodukt des Wassers.**

Tabelle 9 Temperaturabhängigkeit von $K_w$

| $t$ in °C | $K_w$ in mol$^2$ · l$^{-2}$ |
|---|---|
| 0 | $0{,}13 \cdot 10^{-14}$ |
| 18 | $0{,}74 \cdot 10^{-14}$ |
| 22 | $1{,}00 \cdot 10^{-14}$ |
| 25 | $1{,}27 \cdot 10^{-14}$ |
| 50 | $5{,}66 \cdot 10^{-14}$ |
| 100 | $74 \cdot 10^{-14}$ |

Da $c_{H^+} = c_{OH^-}$ ist, ergibt sich für die Konzentration der Wasserstoff- und Hydroxid-Ionen in Wasser bei 22 °C

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

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

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

$$= 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \quad ⑤$$

Aus der Gleichung geht auch hervor, daß eine Vergrößerung der Konzentration der Wasserstoff-Ionen $c_{H^+}$ (durch Zugabe einer Säure) oder der Konzentration der Hydroxid-Ionen $c_{OH^-}$ zu einer Verkleinerung von $c_{OH^-}$ oder von $c_{H^+}$ führen muß, da $K_w$ für eine

gegebene Temperatur konstant ist. Es wird sich deshalb in beiden Fällen undissoziiertes Wasser bilden. ①

▶ **Zusätze von Wasserstoff-Ionen beziehungsweise Hydroxid-Ionen verringern die Dissoziation des Wassers.**

■ Die Konzentration der Wasserstoff-Ionen beträgt $10^{-2}$ mol · $l^{-1}$. Wie groß ist die Konzentration der Hydroxid-Ionen $c_{OH^-}$?

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

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

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

Die Hydroxid-Ionenkonzentration beträgt $10^{-12}$ mol · $l^{-1}$.

Sogar bei sehr hohen Wasserstoff-Ionenkonzentrationen in wäßrigen Lösungen ist die Hydroxid-Ionenkonzentration niemals Null. Entsprechendes gilt auch für hohe Hydroxid-Ionenkonzentrationen.

## Die pH-Skale 14

Da in Wasser, aber auch in wäßrigen Lösungen von Säuren und Basen entsprechend dem Ionenprodukt des Wassers immer Wasserstoff-Ionen und Hydroxid-Ionen nebeneinander vorliegen, kann definiert werden:

$c_{H^+} = c_{OH^-}$: die Lösung ist „neutral"

$c_{H^+} > c_{OH^-}$: die Lösung ist „sauer"

$c_{H^+} < c_{OH^-}$: die Lösung ist „basisch"

Als Zahlenwert für die saure oder basische Reaktion einer Lösung führte *Sörensen* 1909 den **pH-Wert** ein: ②

▶ **Der pH-Wert ist der negative dekadische Logarithmus des Zahlenwerts der Wasserstoff-Ionenkonzentration. Die Wasserstoff-Ionenkonzentration ist in mol · $l^{-1}$ anzugeben.**

$$\mathbf{pH} = -\lg c_{H^+}$$

③ ④

In dieser Gleichung ist unter $c_{H^+}$ der Zahlenwert der Größe Konzentration zu verstehen.

■ Die Konzentration der Wasserstoff-Ionen $c_{H^+}$ beträgt $2 \cdot 10^{-1}$ mol · $l^{-1}$

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

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

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

$pH = 0{,}6990$

Der pH-Wert ist 0,7.

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

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

③ Berechnen Sie den pH-Wert von Wasser bei 100 °C!

④ Der pH-Wert einer Lösung ist 1,5; 4,0; 9,3; 12,7. Wie groß ist die Normalität der Säure oder Base?

■ Die Konzentration an Wasserstoff-Ionen sei $10^{-13}$ mol · $l^{-1}$

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

$pH = 13$

Der pH-Wert der Lösung ist 13.

■ Der pH-Wert sei 3,5; gesucht ist die Konzentration der Wasserstoff-Ionen:

$-\lg c_{H^+} = 3{,}5$

$\lg c_{H^+} = -3{,}5$

$\lg c_{H^+} = 0{,}5 - 4$

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

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

■ Die Hydroxid-Ionenkonzentration sei $10^{-5}$ mol · $l^{-1}$:

$c_{H^+} \cdot 10^{-5}$ mol · $l^{-1} = 10^{-14}$ mol² · $l^{-2}$

$c_{H^+} = 10^{-9}$ mol · $l^{-1}$

$pH = 9$

Der pH-Wert beträgt 9.

Zur Umrechnung von Wasserstoff-Ionenkonzentrationen in pH-Werte und umgekehrt kann auch das nachstehende Nomogramm benutzt werden (Abb. 14, S. 44).
Entsprechend der Definition des pH-Wertes ergibt sich somit die folgende pH-Skale:

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $c_{H^+}$ in mol · $l^{-1}$: | ← | $10^{0}$ | ← | $10^{-7}$ | → | $10^{-14}$ | → |
| pH: | ← | 0 | ← | 7 | → | 14 | → |
| Reaktion: | | sauer | | neutral | basisch | | |

▶ **Je größer die Konzentration der Wasserstoff-Ionen in einer Lösung ist, um so kleiner wird ihr pH-Wert.**

Es ist zu beachten, daß sich der pH-Wert von Wasser, schwachen Säuren und Basen bei Temperaturänderungen verändert. Bei Temperaturerhöhung nimmt die Dissoziation zu. Damit ergeben sich höhere Konzentrationen an Wasserstoff- bzw. Hydroxid-Ionen.

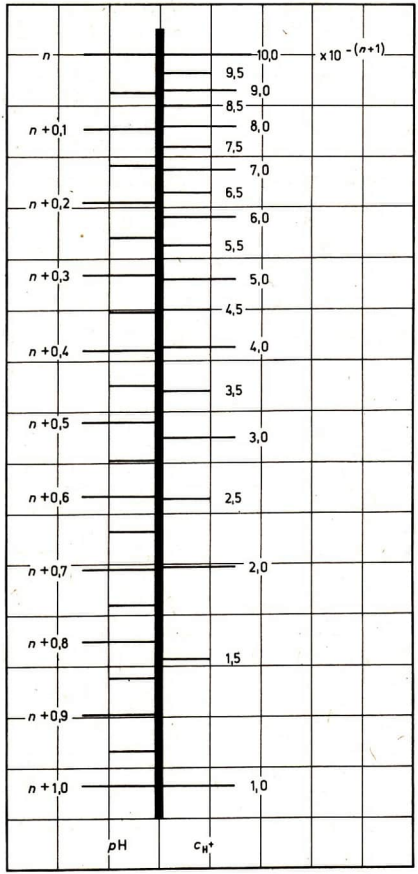



**Abb. 14** Der pH-Wert einer Lösung liegt bei 4,6. Auf der linken Skale wird der Wert $n + 0{,}6$ aufgesucht, wobei $n = 4$ ist. Die Konzentration der Wasserstoff-Ionen $c_{H^+}$ ergibt sich auf der rechten Skale zu

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

$c_{H^+} = 2{,}5 \cdot 10^{-5}$

Die Konzentration der Wasserstoff-Ionen $c_{H^+}$ einer Lösung beträgt $2{,}3 \cdot 10^{-4}$ mol · l$^{-1}$. Dann ist $c_{H^+} = 2{,}3 \cdot 10^{-(3+1)}$, also $n = 3$. Der entsprechende pH-Wert auf der linken Skale heißt $pH = n + 0{,}64$. Der pH-Wert der Lösung liegt bei $pH = 3{,}64$.

① Begründen Sie aus dem Bindungszustand in den betreffenden Molekülen, weshalb einige Säuren in wäßriger Lösung unvollständig dissozieren!

② Welche der angegebenen Stoffe sind starke beziehungsweise schwache Säuren und Basen?

## Starke und schwache Säuren und Basen 15

### Gleichgewichtskonstanten von Säuren und Basen

Säuren sind Verbindungen, die in Wasser unter Bildung von Wasserstoff-Ionen und Anionen ($X^-$) dissoziieren; Basen dissoziieren in Kationen ($B^+$) und Hydroxid-Ionen. Es lassen sich also folgende allgemeine Dissoziationsgleichungen aufstellen:

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

$BOH \rightleftarrows B^+ + OH^-$ Basen

Durch Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf diese Reaktionen ergibt sich:

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

$$\frac{c_{B^+} \cdot c_{OH^-}}{c_{BOH}} = K_B$$

▶ **Die Gleichgewichtskonstanten $K_S$ und $K_B$ werden als Säure- beziehungsweise Basekonstanten bezeichnet.**

Die Größe der Gleichgewichtskonstanten $K_S$ und $K_B$ hängt von der Temperatur ab. Große Werte von $K_S$ und $K_B$ sagen aus, daß die Säure oder Base zu einem großen Teil dissoziiert in der Lösung vorliegt; kleine Werte von $K_S$ und $K_B$ zeigen eine geringe Dissoziation der Säure oder Base an (Tab. 10 und Tab. 11, S. 46). ① ②

Tabelle 10 Einteilung von Säuren und Basen nach ihren Säure- bzw. Basekonstanten

| $K_S$ bzw. $K_B$ | Stärke der Säuren oder Basen |
|---|---|
| $> 1$ | starke Säuren oder Basen |
| $1 \cdots 10^{-4}$ | mittelstarke Säuren oder Basen |
| $10^{-4} \cdots 10^{-10}$ | schwache Säuren oder Basen |
| $< 10^{-10}$ | sehr schwache Säuren oder Basen |

▶ **Die Stärke einer Säure oder Base wird durch die Gleichgewichtskonstanten $K_S$ beziehungsweise $K_B$ angegeben.**

Mehrbasige Säuren (entsprechend Basen) dissoziieren in mehreren Stufen:

$H_2X \rightleftarrows H^+ + HX^-$

$HX^- \rightleftarrows H^+ + X^{2-}$

Tabelle 11 Säure- beziehungsweise Basekonstanten wichtiger Säuren und Basen

| Verbindung | Formel | Säurekonstante $K_S$ beziehungsweise Basekonstante $K_B$ in mol · l$^{-1}$ |
|---|---|---|
| Chlorwasserstoffsäure | HCl | $10^3$ |
| 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. Dissoziationsstufe) |
| Zyanwasserstoffsäure | HCN | $4{,}8 \cdot 10^{-10}$ |
| Phenol | $C_6H_5OH$ | $1{,}2 \cdot 10^{-10}$ |
| Äthanol | $C_2H_5OH$ | $10^{-16}$ |
| Ammoniakwasser[1] | $NH_3 \cdot H_2O$ | $1{,}8 \cdot 10^{-5}$ |
| Anilin | $C_6H_5NH_2$ | $3{,}8 \cdot 10^{-10}$ |

Für beide Dissoziationsstufen ergeben sich unterschiedliche Gleichgewichtskonstanten. Aus elektrostatischen Gründen kann von dem neutralen Molekül (z. B. $H_2X$) leichter ein Wasserstoff-Ion abdissoziieren als von dem negativen Ion $HX^-$. Die Dissoziationskonstanten mehrbasiger Säuren (entsprechend Basen) unterscheiden sich im allgemeinen etwa um den Faktor $10^5$. ①

Dissoziationskonstanten der Phosphorsäure:

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

### pH-Werte von starken und schwachen Säuren und Basen

Die unterschiedliche Stärke von Säuren und Basen findet ihren Ausdruck nicht nur in den Säure- bzw. Basekonstanten, sondern auch im unterschiedlichen *p*H-Wert ihrer wäßrigen Lösungen bei gleichen Konzentrationen. ②

Bei starken Säuren ist in erster Näherung eine vollständige Dissoziation der Säure anzunehmen. Entsprechendes gilt für starke Basen. Der *p*H-Wert ergibt sich dann unmittelbar aus der Konzentration in der Lösung.

Gesucht ist der *p*H-Wert von 0,1 n Chlorwasserstoffsäure

$c_{H^+} = 10^{-1}$ mol · l$^{-1}$

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

$pH = 1$

Der *p*H-Wert der Lösung beträgt 1.

[1] Die bekannten starken Basen Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid und Kalziumhydroxid bilden im festen Zustand ein Ionengitter. In Lösung liegt demnach kein Gleichgewicht zwischen undissoziierten Molekülen und entsprechenden Ionen vor, auf das das Massenwirkungsgesetz angewendet werden könnte.

① Weshalb kann ein Wasserstoff-Ion von einem neutralen Molekül leichter als von einem Anion abgespalten werden?

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

■ Gesucht wird der *p*H-Wert von 0,01 n Natriumhydroxidlösung

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

Durch Anwendung des Ionenprodukts des Wassers ergibt sich:

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

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

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

$$pH = -\lg 10^{-12}$$

$$pH = 12$$

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

Bei unvollständig dissoziierten Säuren und Basen wird die *p*H-Berechnung erschwert, weil undissoziierte Säure bzw. Base neben den Dissoziationsprodukten vorliegt. Durch Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die Dissoziationsgleichungen ergeben sich:

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

$$\frac{c_{B^+} \cdot c_{OH^-}}{c_{BOH}} = K_B$$

Da $c_{H^+} = c_{X^-}$

und $c_{B^+} = c_{OH^-}$

sind, vereinfachen sich die Gleichungen zu:

$$\frac{c^2_{H^+}}{c_{HX}} = K_S \quad \text{und}$$

$$\frac{c^2_{OH^-}}{c_{BOH}} = K_B$$

$c_{HX}$ und $c_{BOH}$ sind die Konzentrationen an undissoziierter Säure HX beziehungsweise Base BOH in der Lösung im Gleichgewicht. Sie ergeben sich zu:

$$c_{HX} = C_{HX} - c_{H^+}$$

bzw. $c_{BOH} = C_{BOH} - c_{OH^-}$,

wenn $C_{HX}$ und $C_{BOH}$ die Ausgangskonzentrationen der Säure beziehungsweise Base vor der Dissoziation sind.

$$\frac{c^2_{H^+}}{C_{HX} - c_{H^+}} = K_S \quad \text{und}$$

$$\frac{c^2_{OH^-}}{c_{BOH} - c_{OH^-}} = K_B$$

Wenn die Gleichgewichtskonstanten und die Ausgangskonzentrationen bekannt sind, lassen sich die quadratischen Gleichungen lösen, der *p*H-Wert kann berechnet werden. ①

Bei *p*H-Wert-Berechnungen schwacher Säuren und Basen ergibt sich nur ein kleiner Fehler, wenn man in die Gleichungen einsetzt:

$c_{HX} = C_{HX} \quad (C_{HX} \gg c_{H^+})$

und

$c_{BOH} = C_{BOH} \quad (C_{BOH} \gg c_{OH^-})$

Die Gleichungen vereinfachen sich dann zu:

$$\frac{c^2_{H^+}}{c_{HX}} = K_S$$

und

$$\frac{c^2_{OH^-}}{c_{BOH}} = K_B$$

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

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

Die so erhaltenen Wasserstoff-Ionen beziehungsweise Hydroxid-Ionenkonzentrationen können nun in bekannter Weise leicht in die entsprechenden *p*H-Werte umgerechnet werden. ②

■ Gesucht ist der *p*H-Wert von 0,1 n Äthansäure ($K_S = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$ mol · l$^{-1}$)

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

$c_{H^+} = \sqrt{1{,}8 \cdot 10^{-6} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}}$

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

$pH = 2{,}87$

Der *p*H-Wert von 0,1 n Äthansäure beträgt 2,9. Vergleichen Sie dieses Ergebnis mit dem *p*H-Wert von 0,1 n Chlorwasserstoffsäure!

■ Gesucht ist der *p*H-Wert von 0,1 n Ammoniakwasser.

($K_B = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$ mol · l$^{-1}$)

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

$c_{OH^-} = \sqrt{1{,}34 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}}$

Bei Anwendung des Ionenprodukts des Wassers ergibt sich:

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

$pH = 11{,}13$

Der *p*H-Wert dieser Lösung beträgt 11,1.

Der *p*H-Wert einer 0,1 n Natriumhydroxidlösung beträgt dagegen 13!

① Lösen Sie die Gleichung nach $c_{H^+}$ auf! Berechnen Sie den *p*H-Wert von 0,1 n Äthansäure! Vergleichen Sie den erhaltenen Wert mit dem berechneten Wert!

② Berechnen Sie die *p*H-Werte von 1 n Lösungen verschiedener Säuren und Basen (Tab. 11)!

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

④ Begründen Sie, weshalb der Dissoziationsgrad für die Angabe der Stärke einer Säure ungeeignet ist!

⑤ Welchen Dissoziationsgrad hat Wasser bei 22 °C und bei 100 °C?

## Dissoziationsgrad

Aus den Konzentrationen der Wasserstoff-Ionen in Säuren beziehungsweise der Hydroxid-Ionen in Basen ergibt sich der Dissoziationsgrad der Verbindungen.

▶ **Der Dissoziationsgrad $\alpha$ ist der Quotient aus der Konzentration des dissoziierten Stoffes (c) und der Ausgangskonzentration ($c_0$)**

$$\alpha = \frac{c}{c_0}$$

$\alpha$ kann maximal 1 werden, die Verbindung dissoziiert dann vollständig.
Aus der Dissoziationsgleichung der betreffenden Säure ist ersichtlich, daß die Konzentration an Wasserstoff-Ionen mit der Konzentration des dissoziierten Anteils der Säure HX übereinstimmt.

$$c_{H^+} = c_{HX\ dissoziiert}$$

Daraus ergibt sich

$$\alpha = \frac{c_{H^+}}{c_0}$$

Für Basen gilt entsprechend

$$\alpha = \frac{c_{OH^-}}{c_0}$$

■ Zu berechnen ist der Dissoziationsgrad $\alpha$ von 0,1 n Äthansäure ($c_{H^+} \approx 10^{-3}$ mol · $l^{-1}$)

$$\alpha = \frac{c_{H^+}}{c_0}$$

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

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

Der Dissoziationsgrad von 0,1 n Äthansäure beträgt $10^{-2}$; d. h. nur 1 % der Äthansäure in der Lösung ist dissoziiert. ③
Der Dissoziationsgrad $\alpha$ gibt ein anschauliches Bild vom Ausmaß der Dissoziation von Säuren und Basen, ist aber selbst im Gegensatz zu $K_S$ und $K_B$ keine charakteristische Stoffkonstante, da er sich mit der Konzentration der Lösungen ändert. ④ ⑤

2

Man füllt zwei Reagenzgläser mit je 15 ml Wasser, zwei weitere mit je 15 ml einer Mischung aus gleichen Teilen 1 n Äthansäure und 1 n Natriumazetatlösung und versetzt jeweils mit 3 Tropfen Methylrot (Indikator).
Zu je einem Reagenzglas mit Wasser und einer Probe der Pufferlösung gibt man nun 1 Tropfen einer 1 n Natriumhydroxidlösung beziehungsweise 1 n Chlorwasserstoffsäure. An der Färbung des Indikators sind die *p*H-Änderungen festzustellen.
Anschließend versetzt man die Proben der Pufferlösung mit weiteren Tropfen 1 n Natriumhydroxidlösung beziehungsweise 1 n Chlorwasserstoffsäure, bis der Indikator deutlich seine Farbe ändert.

Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die Dissoziation von Säuren ergibt

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

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

der *p*H-Wert ist dann:

$$pH = -\lg K_S - \lg \frac{c_{HX}}{c_{X^-}}$$

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

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

aus den Säurerest-Ionen und den Wasserstoff-Ionen der zugesetzten Säure undissoziierte Säure HX. Bei Zugabe einer starken Base entstehen aus der undissoziierten Säure HX und den Hydroxid-Ionen Wasser und Säurerest-Ionen:

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

In Abbildung 15 ist die Veränderung des *p*H-Wertes mit der Veränderung des Quotienten $\frac{c_{HX}}{c_{X^-}}$ dargestellt.
Es ist zu erkennen, daß sich der *p*H-Wert in einem großen Konzentrationsintervall von HX und $X^-$ nur wenig ändert:

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

$$pH = -\lg K_S - 1$$

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

$$pH = -\lg K_S + 1$$

① Stellen Sie weitere Puffergemische zusammen!

② Berechnen Sie den pH-Wert einer 1 n, 3 n, $10^{-1}$ n 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 4 betragen. Wie muß die Pufferlösung zusammengesetzt sein?

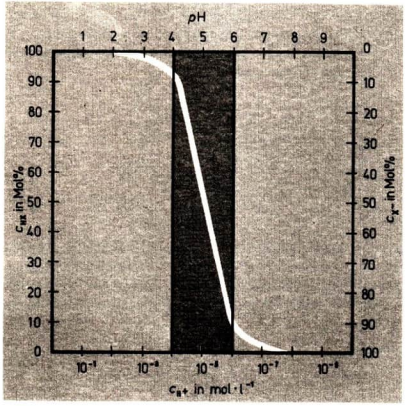



Abb. 15 Der pH-Wert einer Säurelösung hängt von der Größe der Säurekonstanten $K_S$ sowie vom Verhältnis der Konzentrationen der undissoziierten Säure und der Säureanionen ab.

Damit ergibt sich, daß Lösungen, die aus einer schwachen Säure und ihrem Anion in Form eines zugegebenen Salzes dieser Säure bestehen, bei Zusatz kleiner Mengen einer starken Säure oder Base ihren pH-Wert nur wenig verändern. Entsprechendes gilt für die Lösungen von schwachen Basen und ihren Kationen. Solche Gemische werden als „Puffergemische" oder „Pufferlösungen" bezeichnet.

▶ **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 nur wenig.**

Häufig verwendete Pufferlösungen sind:

Mischungen aus Äthansäure und Natriumazetat
Mischungen aus Ammoniak und Ammoniumchlorid ①

■ Eine Pufferlösung besteht aus Äthansäure ($K_S = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$ mol · l$^{-1}$) und Natriumazetat. Die Konzentration beider Bestandteile in der Lösung sei 0,1 n. Der pH-Wert der Pufferlösung errechnet sich nach Gleichung zu: ② ③

$$pH = -\lg K_S - \lg \frac{c_{CH_3COOH}}{c_{CH_3COO^-}}$$

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

$$pH = 4{,}74$$

Der pH-Wert dieser Pufferlösung beträgt 4,74.

■ Dieser Pufferlösung wird so viel einer starken Säure (z. B. Chlorwasserstoffsäure) zugesetzt, daß deren Konzentration in dieser Lösung 0,01 n wäre (Volumenänderungen sollen nicht berücksichtigt werden). Die Säure reagiert aber mit den Azetat-Ionen zu undissoziierter Äthansäure, so daß die Konzentration an undissoziierter Äthansäure zunimmt und die Konzentration der Azetat-Ionen abnimmt:

$$pH = -\lg K_S - \lg \frac{c_{CH_3COOH} + c_{HCl}}{c_{CH_3COO^-} - c_{HCl}}$$

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

$$pH = 4{,}65$$

Der pH-Wert dieser Pufferlösung beträgt 4,65.

■ Bei Zusatz der gleichen Menge einer starken Base (z. B. Natriumhydroxidlösung) reagieren die Hydroxid-Ionen mit den undissoziierten Äthansäuremolekülen der Pufferlösung zu Wasser und Azetat-Ionen, deren Konzentration also entsprechend zunimmt, während die Konzentration an undissoziierten Äthansäuremolekülen in gleichem Maße abnimmt:

$$pH = -\lg K_S - \lg \frac{c_{CH_3COOH} - c_{NaOH}}{c_{CH_3COO^-} + c_{NaOH}}$$

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

$$pH = 4{,}83$$

Der pH-Wert der Pufferlösung hat sich also beim Säure- beziehungsweise Basenzusatz nur wenig verändert. Das wird besonders deutlich, wenn man bedenkt, daß 0,01 n Chlorwasserstoffsäure einen pH-Wert von 2 und 0,01 n Natriumhydroxidlösung einen pH-Wert von 12 hätten!

Pufferlösungen werden häufig beim analytischen und präparativen Arbeiten im chemischen Laboratorium und in der Technik, aber auch in der Medizin benötigt. Sie werden immer dann angewandt, wenn es notwendig ist, während chemischer Reaktionen (bei denen Wasserstoff- oder Hydroxid-Ionen entstehen) den pH-Wert konstant zu halten.

## Indikatoren 17

3
▼ Proben einer unbekannten sauren oder basischen Lösung werden mit verschiedenen Farbindikatoren versetzt. Aus den verschiedenen Färbungen der Indikatoren ist der ungefähre pH-Wert der Lösung zu ermitteln.

① Warum muß der Umschlagsbereich eines Indikators mit dem Endpunkt einer Titration möglichst zusammenfallen?

② Eine vorgegebene Lösung hat einen pH-Wert von 6. Welche Farbe hat die Lösung, wenn Proben mit verschiedenen Indikatoren versetzt werden (↗ Tab. 12, S. 54)?

Indikatoren werden bei volumetrischen Bestimmungen zur Anzeige des Äquivalenzpunktes verwendet. Indikatoren für Säure-Base-Titrationen haben die Eigenschaft, bei einem bestimmten pH-Wert ihre Farbe zu verändern.

▶ **Die Farbindikatoren für Säure-Base-Titrationen sind schwache organische Säuren oder Basen, die in Lösung schwach dissoziieren.**

Indikatorsäure: $H\,Ind \rightleftharpoons H^+ + Ind^-$

Bei der Anwendung des Massenwirkungsgesetzes ergibt sich:

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

$K_S$ ist die Säurekonstante des Indikators.
Bei Zugabe einer Säure oder Base ändert sich die Konzentration der Wasserstoff-Ionen in der Lösung, damit aber auch die Lage des Indikatorgleichgewichtes. Das ist insofern von Bedeutung, als sich die undissoziierten Moleküle H Ind und die Indikatoranionen $Ind^-$ farblich unterscheiden. Beim Indikator Methylrot sind z. B. die undissoziierten Moleküle rot, die Anionen aber gelb!
Die Indikatorlösung wird also – abhängig vom pH-Wert der Lösung – einmal die Farbe der undissoziierten Moleküle, zum anderen aber die Farbe der Indikatoranionen zeigen, je nachdem, wessen Konzentration in der Lösung größer ist. Sind die Konzentrationen der undissoziierten Moleküle und der Indikatoranionen gleich, dann entsteht die Mischfarbe: Der Indikator schlägt um. Es ist nun wichtig zu wissen, bei welchem pH-Wert der Indikator umschlägt, da der pH-Wert des Äquivalenzpunktes der Titration mit dem pH-Wert am Umschlagspunkt des Indikators möglichst übereinstimmen muß. ①
Es gilt

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

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

Wenn $c_{H\,Ind} = c_{Ind^-}$ ist, dann ergibt sich

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

oder

$$pH = -\lg K_S$$

Das heißt, daß jeder Indikator – abhängig von seiner Säurekonstante $K_S$ – bei einem für ihn charakteristischen pH-Wert umschlägt. Entsprechendes gilt für Indikatorbasen.
Es ist deshalb auch möglich, den pH-Wert einer vorgegebenen beliebigen Lösung mit Hilfe einer Anzahl verschiedener Indikatoren relativ genau zu bestimmen. ②

Unsere Augen können jedoch auf Grund ihrer geringen Farbempfindlichkeit diesen Umschlagspunkt eines Indikators nicht genau feststellen. Man gibt deshalb für jeden Indikator einen Umschlagsbereich an, in dem unsere Augen die Mischfarbe aus beiden Farbtönen wahrnehmen (Tab. 12). ①

Tabelle 12 Wichtige Indikatoren für Säure-Base-Titrationen

| Indikator | Farbe der H Ind | des $Ind^-$ | pH-Wert des Umschlagsbereiches |
|---|---|---|---|
| **Methylorange** | rot | gelb | 3,1 ··· 4,4 |
| **Methylrot** | rot | gelb | 4,4 ··· 6,2 |
| **Phenolphthalein** | farblos | rot | 8,0 ··· 9,8 |

▶ **Jeder Indikator hat einen charakteristischen Umschlagsbereich.**

## Neutralisation und Hydrolyse 18

### Neutralisation

Die Reaktion zwischen Säuren und Basen ist eine der am häufigsten vorkommenden Reaktionen. Sie wird „Neutralisation" genannt, weil beim Zusammengeben von äquivalenten Mengen starker Säure und starker Base ein Reaktionsprodukt entsteht, das weder sauer noch basisch reagiert, also „neutral" ist. So ist die Reaktion zwischen Natriumhydroxidlösung und Chlorwasserstoffsäure folgendermaßen zu formulieren:

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

Da die Basekationen und die Säureanionen nach der Reaktion unverändert als freie Ionen vorliegen, also an der Reaktion gar nicht beteiligt sind, kann die Gleichung vereinfacht werden:

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

Die Gleichung bringt das Wesen der Neutralisation zum Ausdruck: Es besteht nicht in der Bildung eines Salzes, sondern in der Bildung von Wasser. ②

▶ **Neutralisation ist die Bildung von Wasser aus Wasserstoff-Ionen und Hydroxid-Ionen.**

Wenn diese Auffassung von der Neutralisation richtig ist, dann muß die Reaktionsenthalpie jeder Neutralisation unabhängig von der speziellen Säure und Base denselben Wert besitzen, wenn sie jeweils auf die gleiche Menge gebildeten Wassers bezogen wird. Tatsächlich haben kalorimetrische Messungen ergeben, daß bei der Bildung von 1 mol Wasser durch Neutralisation stets 13,6 kcal frei werden.
Die Ursache für das Eintreten der Neutralisation ist verständlich. Da in wäßrigen Lösungen das Ionenprodukt des Wassers den Wert $10^{-14}\ mol^2 \cdot l^{-2}$ hat, müssen beim Zusammengeben von Säure und Base Wasserstoff-Ionen und Hydroxid-Ionen zu Wassermolekülen reagieren, da sonst dieser Wert überschritten würde.

① Der Umschlagsbereich eines Indikators liegt bei einem *p*H-Wert von 6,12. Berechnen Sie die Säurekonstante $K_S$ des Indikators!

② Weshalb ist die Reaktion $NH_{3(g)} + HCl_{(g)} \longrightarrow NH_4Cl_{(s)}$ keine Neutralisation?

③ Nennen Sie in der Technik durchgeführte Reaktionen, die Neutralisationen sind!

④ 25 ml 0,2 m Chlorwasserstoffsäure werden mit 10 ml 0,2 m Natriumhydroxidlösung vermischt. Wie groß ist der *p*H-Wert des Stoffgemisches?

Dies sei an folgendem Beispiel quantitativ veranschaulicht:
In einer 1 m Chlorwasserstoffsäure beträgt die Konzentration der Wasserstoff-Ionen 1 mol · $l^{-1}$ und in einer 1 m Natriumhydroxidlösung die der Hydroxid-Ionen ebenfalls 1 mol · $l^{-1}$. Würde beim Mischen der beiden Flüssigkeiten keine Reaktion eintreten, so würden die Konzentrationen der Wasserstoff- und Hydroxid-Ionen jetzt 0,5 mol · $l^{-1}$ und ihr Produkt 0,25 $mol^2 \cdot l^{-2}$ betragen, d. h. um mehr als dreizehn Zehnerpotenzen zu groß sein. Deshalb müssen sich so lange Wasserstoff- und Hydroxid-Ionen zu Wassermolekülen vereinigen, bis das Produkt $c_{H^+} \cdot c_{OH^-}$ auf den Wert von $10^{-14}$ $mol^2 \cdot l^{-2}$ gesunken ist.
Die Ursache für das Eintreten der Neutralisation ist also letztlich darin zu sehen, daß die Verbindung Wasser nur in sehr geringem Ausmaß dissoziiert. Gleichzeitig ergibt sich daraus, daß sich nicht alle Wasserstoff- und Hydroxid-Ionen zu Wassermolekülen verbinden, weil dann das Ionenprodukt den Wert 0 hätte. ③ ④

## Hydrolyse

4 ▼ Gleiche Volumen von Natriumhydroxidlösung und Chlorwasserstoffsäure gleicher Normalität werden zusammengegeben. Der *p*H-Wert der erhaltenen Lösung wird bestimmt.

5 ▼ Lösen Sie Natriumchlorid, Kaliumchlorid und Natriumsulfat in Wasser und prüfen Sie den *p*H-Wert der Lösungen!

6 ▼ a) Mischen Sie 10 ml genau 1 n Natriumhydroxidlösung mit 10 ml genau 1 n Äthansäure und prüfen Sie den *p*H-Wert!
b) Prüfen Sie den *p*H-Wert einer 1 n Natriumazetatlösung!

7 ▼ Untersuchen Sie den *p*H-Wert von Seifenlösung und Natriumkarbonatlösung!

Beim Vermischen äquivalenter Mengen Natriumhydroxidlösung und Chlorwasserstoffsäure oder beim Auflösen von Natriumchlorid in Wasser entsteht eine neutral reagierende Natriumchloridlösung.

Tabelle 13 *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 | | | |

Obgleich man beim Begriff der Neutralisation davon ausgeht, daß aus äquivalenten Mengen Säure und Base neutral reagierende Salzlösungen entstehen, zeigt sich, daß das bei einer Reihe von Salzen nicht zutrifft. Die Tabelle 13, Seite 55, enthält die *p*H-Werte einiger 1 m Salzlösungen.

Die Ursache dieser Erscheinung soll am Beispiel des Natriumazetats erklärt werden. Da die Lösung basisch reagiert, muß in ihr $c_{OH^-} > 10^{-7}$ mol · l$^{-1}$ und $c_{H^+} < 10^{-7}$ mol · l$^{-1}$ sein. Beim Auflösen des Natriumazetats in Wasser ($c_{H^+} = c_{OH^-} = 10^{-7}$ mol · l$^{-1}$) müssen also Hydroxid-Ionen gebildet und Wasserstoff-Ionen gebunden worden sein. Letzteres tritt ein, weil die Äthansäure eine schwache Säure ist, für die das Gleichgewicht

$$H^+ + CH_3COO^- \rightleftarrows CH_3COOH$$

weitgehend auf der rechten Seite liegt. Beim Auflösen des Natriumazetats in Wasser sind zunächst viel Azetat-Ionen und keine undissoziierten Äthansäuremoleküle vorhanden. Ein Teil der Azetat-Ionen verbindet sich deshalb mit Wasserstoff-Ionen zu undissoziierter Äthansäure. Es stellt sich ein Gleichgewicht ein, das durch das Massenwirkungsgesetz beschrieben wird:

$$\frac{c_{H^+} \cdot c_{CH_3COO^-}}{c_{CH_3COOH}} = K_S$$

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

Der dabei eintretende Verbrauch von Wasserstoff-Ionen bedeutet gleichzeitig eine Störung des Dissoziationsgleichgewichtes des Wassers, das sich durch weitere Dissoziation von Wasser wieder neu einstellt. Dadurch wird die aus den Experimenten gefolgerte Zunahme der Hydroxid-Ionenkonzentration verständlich. Demnach spielen sich beim Auflösen von Natriumazetat in Wasser folgende, jeweils zu Gleichgewichten führende Vorgänge ab:

Bildung undissoziierter Säure:

$$H^+ + CH_3COO^- \rightleftarrows CH_3COOH$$

Nachlieferung von Wasserstoff-Ionen durch Dissoziation von Wasser:

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

Die Addition beider Gleichungen liefert den Gesamtvorgang:

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

Die chemische Gleichung für den Gesamtvorgang zeigt die basische Reaktion der Natriumazetatlösung. Sie zeigt außerdem, daß Wasser verbraucht wird. Man bezeichnet diese Reaktion als Hydrolyse (wörtlich übersetzt: „Zerlegung durch Wasser").

Das Natriumazetat hydrolysiert, weil die Äthansäure eine schwache Säure ist. Demnach muß die **Hydrolyse mit basischer Reaktion** auch bei allen anderen Salzen auftreten, die sich von einer schwachen Säure ableiten (↗ Tab. 13, S. 55).

Auf analoge Weise läßt sich die saure Reaktion von Salzlösungen erklären, die sich von einer schwachen Base und einer starken Säure ableiten. In diesem Fall verbinden sich die Basekationen mit den Hydroxid-Ionen des Wassers so lange zu undissoziierter Base, bis sich deren Dissoziationsgleichgewicht eingestellt hat. Die bei der Nachlieferung von Hydroxid-Ionen durch Dissoziation des Wassers frei werdenden Wasserstoff-Ionen bewirken die saure Reaktion der Lösung.

① Wie reagieren Lösungen von Kaliumchlorid, Kaliumsilikat, Aluminiumsulfat, Kaliumjodid, Natriumbromid, Zinkchlorid, Natriumsulfid, Kaliumchlorat und Kupfernitrat auf Indikatoren?

② Warum ist Seife für das Waschen von Wolle ungeeignet?

Einen besonderen Fall stellen die Salze dar, die sich von einer schwachen Säure und einer schwachen Base ableiten. Bei ihnen reagieren sowohl die Anionen als auch die Kationen mit den bei der Dissoziation des Wassers gebildeten Ionen. Wie die Lösung dann reagiert, hängt davon ab, welcher der beiden Vorgänge sich stärker auswirkt. Bezüglich der Reaktion einer Salzlösung ergeben sich daher die in Tabelle 14 zusammengestellten Möglichkeiten.

Tabelle 14 *p*H-Werte von Salzlösungen

| | Verhältnis von $K_S$ und $K_B$ | *p*H-Wert | ■ |
|---|---|---|---|
| Dissoziation | $K_S \approx K_B$<br>$K_S \longrightarrow \infty$<br>$K_B \longrightarrow \infty$ | $\approx 7$ | Natriumchlorid |
| Hydrolyse mit saurer Reaktion | $K_S > K_B$ | $< 7$ | Ammoniumchlorid |
| Hydrolyse mit basischer Reaktion | $K_S < K_B$ | $> 7$ | Natriumazetat |
| vollständige Hydrolyse | $K_S \approx K_B$<br>$K_S \longrightarrow 0$<br>$K_B \longrightarrow 0$ | $\approx 7$ | Ammoniumazetat |

▶ **Die Hydrolyse ist eine Reaktion, bei dem sich ein Teil der Kationen beziehungsweise der Anionen eines Salzes (oder auch beider Ionenarten) mit Wasser zu undissoziierter Säure beziehungsweise undissoziierter Base umsetzt. Als Folge der Reaktionen entstehen Lösungen, die im allgemeinen nicht mehr neutral reagieren.** ① ②

## Hydrolysegleichgewichte 19

Die im vorigen Abschnitt angestellten Überlegungen gestatten, qualitativ vorauszusagen, ob eine gegebene Salzlösung neutral, basisch oder sauer reagiert. Sie ermöglichen aber noch keine quantitativen Aussagen. Diese sind erst durch Anwendung des Massenwirkungsgesetzes möglich, mit dessen Hilfe folgende Fragen quantitativ beantwortet werden sollen:

Welchen *p*H-Wert besitzt eine gegebene Salzlösung?
Welcher Bruchteil des in Wasser gelösten Salzes ist hydrolysiert?

In der wäßrigen Lösung eines Salzes aus starker Base und schwacher Säure stellen sich zwei Gleichgewichte ein:

Dissoziationsgleichgewicht der Säure $X^- + H^+ \rightleftharpoons HX$

Dissoziationsgleichgewicht des Wassers $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$

Gesamtvorgang der Hydrolyse $X^- + H_2O \rightleftharpoons HX + OH^-$

Auf beide Gleichgewichte wird das Massenwirkungsgesetz angewendet:

$$\frac{c_{HX}}{c_{X^-} \cdot c_{H^+}} = \frac{1}{K_S}$$

Wird in dieser Gleichung $c_{H^+}$ durch den Ausdruck $\frac{K_W}{c_{OH^-}}$ ersetzt, dann ergibt sich:

$$\frac{c_{HX} \cdot c_{OH^-}}{c_{X^-} \cdot K_W} = \frac{1}{K_S} \quad \text{oder}$$

$$\frac{c_{HX} \cdot c_{OH^-}}{c_{X^-}} = \frac{K_W}{K_S}$$

Diese Gleichung stellt die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf das Hydrolysegleichgewicht dar. Um den *p*H-Wert der Salzlösung zu ermitteln, kann zunächst die Konzentration der Hydroxid-Ionen $c_{OH^-}$ berechnet werden. Auf Grund der Reaktionsgleichung sind $c_{HX}$ und $c_{OH^-}$ gleich. Die Konzentration $c_{X^-}$ kann näherungsweise der Gesamtkonzentration $c_0$ des Salzes gleichgesetzt werden:

$$\frac{c^2_{OH^-}}{c_0} = \frac{K_W}{K_S} \quad \text{oder}$$

$$c_{OH^-} = \sqrt{\frac{c_0 \cdot K_W}{K_S}}$$

Aus der berechneten Hydroxid-Ionenkonzentration wird in bekannter Weise der *p*H-Wert ermittelt. ①

■ Für eine 1 m Natriumazetatlösung ($c_0 = 1\ mol \cdot l^{-1}$; $K_S = 1{,}8 \cdot 10^{-5}\ mol \cdot l^{-1}$) ergibt sich:

$$c_{OH^-} = \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-14}}{1{,}8 \cdot 10^{-5}}}\ mol \cdot l^{-1}$$

$$c_{OH^-} = 2{,}3 \cdot 10^{-5}\ mol \cdot l^{-1}$$

$$c_{H^+} = \frac{10^{-14}}{2{,}3 \cdot 10^{-5}}\ mol \cdot l^{-1}$$

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

$$pH = 9{,}4$$

Um anzugeben, welcher Anteil des im Wasser gelösten Salzes hydrolysiert ist, wird der **Hydrolysegrad** $\beta$ definiert.

▶ $$\beta = \frac{c}{c_0}$$

c ist die Konzentration der durch Hydrolyse gebildeten undissoziierten Säure beziehungsweise Base. Sie ist der Abnahme der Konzentration der Säureanionen beziehungs-

① Begründen Sie an Hand der Tabelle 13, daß die bei der Berechnung des Hydrolysegleichgewichts angegebene Näherung $c_{X^-} \approx c_0$ gerechtfertigt ist!

② Wie wirkt sich eine Verkleinerung der Dissoziationskonstante der schwachen Säure auf den Hydrolysegrad aus?

③ Wie ändert sich der Hydrolysegrad beim Verdünnen und beim Erhitzen einer Salzlösung?

④ Wieviel Prozent der Azetat-Ionen einer $10^{-3}$ m Natriumazetatlösung sind hydrolysiert?

⑤ Berechnen Sie den Hydrolysegrad und den *p*H-Wert folgender Salzlösungen: 0,05 m Natriumazetat, 0,01 m Natriumsulfit, 0,1 m Natriumhydrogensulfid!

weise der Basekationen gleich. $c_0$ ist die Gesamtkonzentration des Salzes, d. h. diejenige Konzentration, die vorliegen würde, wenn keine Hydrolyse eintreten würde. Der Hydrolysegrad $\beta$ ist analog dem Dissoziationsgrad $\alpha$ definiert.
Der Hydrolysegrad kann leicht berechnet werden, wenn wiederum

$c_{HX} = c_{OH^-}$ und $c_{X^-} \approx c_0$

gesetzt wird. Die Division durch $c_0$ ergibt:

$$\frac{c_{HX}^2}{c_0^2} = \beta^2$$

$$\beta^2 = \frac{K_W}{c_0 K_S} \quad \text{oder}$$

$$\beta = \sqrt{\frac{K_W}{c_0 K_S}}$$

■ Der Hydrolysegrad einer 1 m Natriumazetatlösung ($c_0 = 1$ mol · l$^{-1}$; $K_S = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$ mol · l$^{-1}$) ist demnach:

$$\beta = \sqrt{\frac{10^{-14}}{1 \cdot 1{,}8 \cdot 10^{-5}}}$$

$\beta = 2{,}3 \cdot 10^{-5}$ ② ③ ④ ⑤

Das Ergebnis zeigt, daß nur etwa jedes 50000. Azetat-Ion mit Wasser reagiert hat. Die Tabelle 15 enthält einige Hydrolysegrade, die mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes berechnet wurden. Sie zeigt u. a., daß die bei der obigen Rechnung gemachte Näherung berechtigt ist.

Tabelle 15 Hydrolysegrade einiger Salzlösungen

| Salz | Formel | Konzentration in mol · l$^{-1}$ | Hydrolysegrad in mol · l$^{-1}$ |
|---|---|---|---|
| Natriumazetat | $NaOOCCH_3$ | 1 | $2{,}3 \cdot 10^{-5}$ |
| Natriumazetat | $NaOOCCH_3$ | $10^{-2}$ | $2{,}3 \cdot 10^{-4}$ |
| Natriumkarbonat | $Na_2CO_3$ | 1 | $1{,}6 \cdot 10^{-2}$ |
| Natriumsulfit | $Na_2SO_3$ | 1 | $3{,}1 \cdot 10^{-4}$ |
| Ammoniumchlorid | $NH_4Cl$ | 1 | $2{,}3 \cdot 10^{-5}$ |
| Aluminiumchlorid | $AlCl_3$ | 1 | $3{,}7 \cdot 10^{-3}$ |

# Neutralisationskurven 20

8

Geben Sie in einen Erlenmeyerkolben 100 ml 0,1 n Chlorwasserstoffsäure oder 0,1 n Schwefelsäure, und titrieren Sie die Lösung mit 0,1 n Natriumhydroxidlösung! Messen Sie dabei jeweils nach einer Zugabe von 0, 50, 80, 90, 95, 99, 100, 101, 105, 110 und 130 ml Natriumhydroxidlösung den *p*H-Wert mit Hilfe von *p*H-Papier! ①

Eine der wichtigsten Anwendungen der Neutralisation im Laboratorium ist die maßanalytische Bestimmung von Säuren und Basen, auch Neutralisationsanalyse genannt. Will man eine Säure beziehungsweise Base bestimmen, so benötigt man eine Base beziehungsweise Säure genau bekannten Gehaltes, die man als Maßlösung bezeichnet. Der Gehalt der Maßlösung wird durch ihre Normalität angegeben. Man titriert bis zum Äquivalenzpunkt, zu dessen Erkennung man Säure-Base-Indikatoren (↗ S. 54) benutzt. ②

Der Verlauf von Neutralisationsanalysen kann durch die Neutralisationskurven veranschaulicht werden, in denen der *p*H-Wert als Funktion der zugesetzten Menge Maßlösung dargestellt wird. Aus dem Verlauf der Neutralisationskurve kann man Rückschlüsse auf die bei der Analyse einzuhaltenden Bedingungen ziehen. In Abbildung 16 ist die Neutralisationskurve für die Titration von Chlorwasserstoffsäure mit Natriumhydroxidlösung dargestellt. In diesem Diagramm ist die jeweils zugesetzte Menge Base

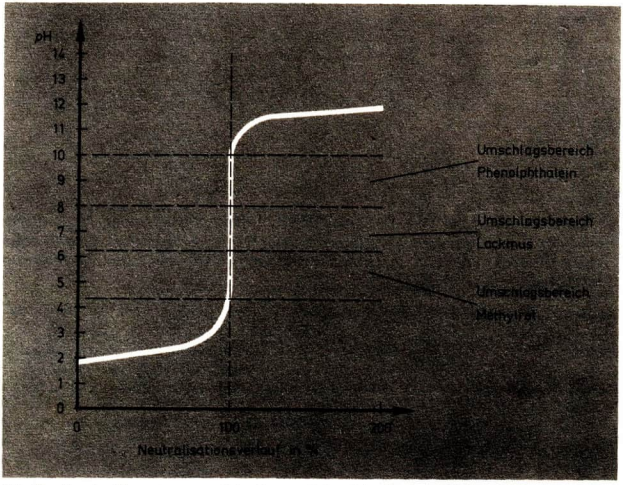



Abb. 16 Aus der Menge an zugesetzter Base und dem betreffenden *p*H-Wert ergibt sich die Neutralisationskurve für die Neutralisation von Chlorwasserstoffsäure mit Natriumhydroxidlösung.

① Stellen Sie die Abhängigkeit des *p*H-Wertes von der zugefügten Menge Natriumhydroxidlösung beim Experiment 8 grafisch dar!

② Geben Sie für drei Säure-Base-Indikatoren die Umschlagsbereiche an!

in Prozent der für die vollständige Neutralisation (Äquivalenz) nötigen Menge ausgedrückt. Die Umschlagsbereiche gebräuchlicher Indikatoren sind eingezeichnet.
Zur Berechnung dieser Kurve wird angenommen, daß im Kolben 100 ml einer 0,01 n Chlorwasserstoffsäure vorgelegt werden. Die Wasserstoff-Ionenkonzentration in dieser Lösung ist $10^{-2}$ mol · $l^{-1}$ und der *p*H-Wert = 2. Vernachlässigt man die bei der Titration eintretende Volumenzunahme, dann ist nach Zugabe von 9 ml 0,1 n Natriumhydroxidlösung infolge der Neutralisation die Wasserstoff-Ionenkonzentration auf den zehnten Teil gesunken:

$c_{H^+} = 10^{-3}$ mol · $l^{-1}$

*p*H = 3.

Weitere für die Konstruktion der Neutralisationskurve nötige Werte sind in Tabelle 16, Seite 62, zusammengestellt.

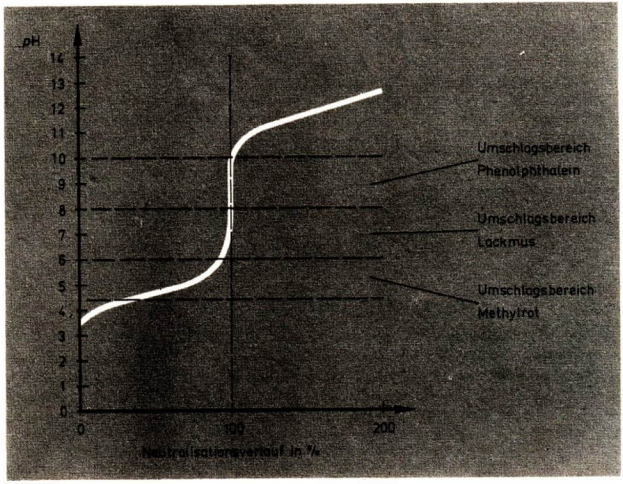



Abb. 17 Bei der Neutralisation von Säuren durch starke Basen können verschiedene Indikatoren benutzt werden.

Tabelle 16 Neutralisationsverlauf bei Säure-Base-Reaktionen

| ml 0,1 n NaOH | % der Neutralisation | $c_{H^+}$ in mol · $l^{-1}$ | pH-Wert |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | $10^{-2}$ | 2 |
| 9 | 90 | $10^{-3}$ | 3 |
| 9,9 | 99 | $10^{-4}$ | 4 |
| 10,0 | 100 | $10^{-7}$ | 7 |
| 10,1 | 101 | $10^{-10}$ | 10 |
| 11 | 110 | $10^{-11}$ | 11 |
| 20 | 200 | $10^{-12}$ | 12 |

Aus der Kurve ist abzulesen:

1. Der pH-Wert ändert sich zu Beginn der Titration sehr langsam, um in der Nähe des Äquivalenzpunktes sprunghaft zu steigen („pH-Sprung").
2. Der Äquivalenzpunkt ist gleich dem Neutralpunkt (pH = 7).
3. Für die Erkennung des Äquivalenzpunktes ist der im pH-Bereich 6 ··· 8 umschlagende Indikator Lackmus am besten geeignet. Es läßt sich jedoch auch der im alkalischen Gebiet umschlagende Indikator Phenolphthalein oder der im sauren Gebiet umschlagende

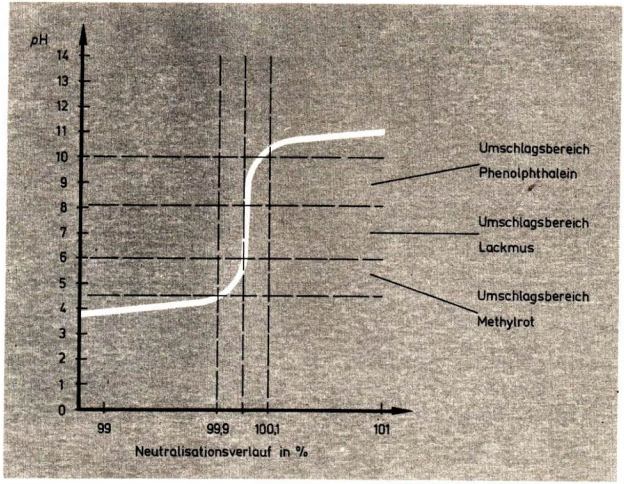



Abb. 18 Bei der Neutralisation schwacher Säuren durch starke Basen hängt die Genauigkeit der Titration von der Wahl des Indikators ab.

① Lassen sich Säuren mit Dissoziationskonstanten $K_S < 10^{-7}$ mol · l$^{-1}$ titrieren?

② Beeinflußt die Temperatur die Lage des Äquivalenzpunktes und die Wahl des Indikators bei der Titration?

Indikator Methylrot verwenden, da der hierbei auftretende Fehler die bei Titrationen erreichbare Genauigkeit von etwa 0,1 % nicht überschreitet. Dies geht aus dem in Abbildung 17, Seite 61, dargestellten Ausschnitt aus der Titrationskurve hervor.
Der Verlauf der Neutralisationskurve ändert sich, sobald eine schwach dissoziierende Säure oder Base beteiligt ist, z. B. bei der Neutralisation von Äthansäure mit Natriumhydroxidlösung (Abb. 18).

Das Vorliegen einer schwachen Säure hat zur Folge:
1. Am Anfang der Titrationskurve ist der *p*H-Wert größer als bei einer stark dissoziierenden Säure.
2. Im Gebiet zwischen 0 % und 100 % Neutralisation wird die Säure durch das gebildete Natriumazetat abgepuffert. Der *p*H-Sprung ist deshalb nicht mehr so groß wie bei einer starken Säure.
3. Die am Äquivalenzpunkt vorliegende Lösung reagiert nicht mehr neutral. ① ②

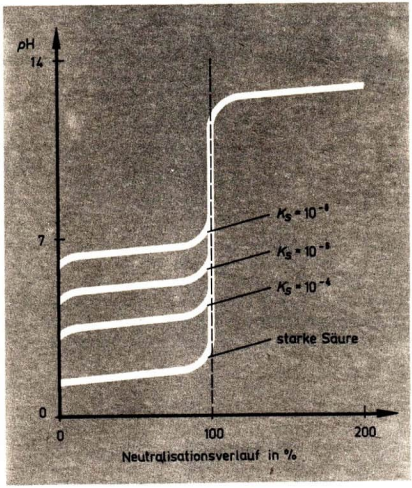



Abb. 19 Der Verlauf der Neutralisationskurve wird bei der Neutralisation verschiedener schwacher Säuren durch starke Basen von der Größe der Säurekonstante $K_S$ beeinflußt.

Der Verlauf dieser Titrationskurve hat für die Wahl des Indikators folgende Konsequenz: Bei Verwendung von Lackmus als Indikator würde man einen merklichen Fehler begehen, weil dieser Indikator schon vor Erreichen des Äquivalenzpunktes umschlägt. Der Fehler wird um so größer, je weiter der Umschlagsbereich des Indikators im sauren Gebiet liegt.

Man würde weiterhin keinen scharfen Umschlag erhalten, da sich der pH-Wert in diesem Gebiet der Neutralisationskurve wegen der Pufferwirkung des Systems nicht sprunghaft genug ändert. Bei Verwendung von Phenolphthalein erhält man den richtigen Verbrauch an Natriumhydroxidlösung.

Im Gebiet jenseits des Äquivalenzpunktes ergeben sich keine Unterschiede zwischen der Titration starker und schwacher Säuren, weil der pH-Wert von Natriumhydroxidlösung durch die Anwesenheit von Natriumazetat praktisch nicht beeinflußt wird.

Das Beispiel der Titration von Äthansäure mit Natriumhydroxidlösung läßt sich verallgemeinern: Abbildung 19, Seite 63, enthält die Neutralisationskurven für verschieden schwache Säuren. Sie unterscheiden sich nur in dem linken Kurvenast (eigentliches Titrationsgebiet). Diese Kurvenäste liegen um so höher, je kleiner die Dissoziationskonstante der Säure, d. h. je schwächer die Säure ist. In jedem speziellen Fall kann man der betreffenden Titrationskurve entnehmen, in welchem pH-Intervall der zu verwendende Indikator umschlagen muß.

Der Äquivalenzpunkt liegt nur bei der Titration starker Säuren mit starken Basen beim Neutralpunkt.

▶ **Für die Anzeige des Äquivalenzpunktes sind bei der Titration schwacher Säuren mit starken Basen nur im basischen Gebiet umschlagende Indikatoren und für die Titration schwacher Basen mit starken Säuren nur im sauren Gebiet umschlagende Indikatoren geeignet.**

## Das Löslichkeitsprodukt 21

### Löslichkeit von Salzen

Salze sind im allgemeinen wasserlöslich. Für jedes Salz existiert eine bestimmte Konzentration, die Löslichkeit, oberhalb derer sich kein weiteres Salz mehr löst, sondern als Bodenkörper zurückbleibt. Die Löslichkeit kann man z. B. in $mol \cdot l^{-1}$ angeben. Die Löslichkeiten der verschiedenen Salze können sehr unterschiedliche Werte haben. Entfernt man aus einer gesättigten Salzlösung Wasser, so kommt es zur Abscheidung (Kristallisation) des Salzes. Lösen und Kristallisieren sind also entgegengesetzte umkehrbare Vorgänge:

$$Salz_{(fest)} \underset{\text{Kristallisieren}}{\overset{\text{Lösen}}{\rightleftharpoons}} Salz_{(gelöst)}$$

Die gesättigte Lösung befindet sich mit ihrem Bodenkörper im Gleichgewicht. ①

▶ **Die gesättigte Lösung eines Salzes stellt in Verbindung mit ihrem Bodenkörper ein heterogenes Gleichgewicht dar. Die Löslichkeit des Salzes ist ein Ausdruck für die Lage dieses heterogenen Gleichgewichts.**

① Erläutern Sie die Definitionen der Begriffe ungesättigte Lösung, gesättigte Lösung, Lösungsmittel und Löslichkeit!

② Formulieren Sie das Löslichkeitsprodukt für folgende Salze: Silberbromid, Kalziumfluorid, Natriumhydrogenkarbonat, Arsentrisulfid, Quecksilber(II)-jodid, Eisenhexazyanoferrat(II)!

Die Löslichkeit der Salze ändert sich mit der Temperatur, weil bei jedem chemischen Gleichgewicht die Lage des Gleichgewichts von der Temperatur abhängt. In den meisten Fällen nimmt die Löslichkeit mit der Temperatur zu.
Betrachtet man das Gleichgewicht zwischen der Lösung eines Salzes und seinem Bodenkörper

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

wie jedes chemische Gleichgewicht als dynamisches Gleichgewicht, so kommt man zu einer einfachen Beziehung zwischen den Ionenkonzentrationen in der gesättigten Lösung:
Im Gleichgewicht ist die Auflösungsgeschwindigkeit $v_H$ (Hinreaktion) gleich der Kristallisationsgeschwindigkeit $v_R$ (Rückreaktion). Wie entsprechende Experimente zeigen, ist die Auflösungsgeschwindigkeit des Salzes proportional seiner Oberfläche:

$v_H = k_H O$
$O$ = Oberfläche des im System vorliegenden Bodenkörpers.

Die Kristallisationsgeschwindigkeit ist einmal den Konzentrationen der Ionen $B^+$ und $X^-$ proportional, außerdem aber wiederum der Oberfläche der als Bodenkörper vorliegenden Kristalle, da die Ionen im allgemeinen nur an der Oberfläche schon vorhandener Kristalle in das Salzgitter eingebaut werden können.
Deshalb gilt:

$$v_R = k_R \cdot O \cdot c_{B^+} \cdot c_{X^-}$$

Aus der Gleichgewichtsbedingung $v_H = v_R$ ergibt sich schließlich:

$$k_H \cdot O = k_R \cdot O \cdot c_{B^+} \cdot c_{X^-}$$

$$c_{B^+} \cdot c_{X^-} = \frac{k_H}{k_R} \cdot \frac{O}{O}$$

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

$L_{BX}$ ist eine temperaturabhängige Konstante. Sie wird das **Löslichkeitsprodukt** des Salzes BX genannt.

### Löslichkeitsprodukt und Löslichkeit

Der obige Ausdruck für das Löslichkeitsprodukt gilt nur für ein Salz vom Formeltyp BX. Für ein Salz vom allgemeinen Formeltyp $B_mX_n$ gilt in einer gesättigten Lösung:

$$B_mX_n \rightleftarrows mB + nX$$

Hierbei wurden die Ladungen weggelassen, weil sie für die Ableitung des Löslichkeitsprodukts ohne Bedeutung sind. ②

Für das Löslichkeitsprodukt des Salzes $B_mX_n$ ergibt sich

$$L_{B_mX_n} = c_B^m \cdot c_X^n .$$

**Ist die Lösung eines Salzes gesättigt, so besitzt das Produkt der Konzentrationen der aus dem Salz stammenden Ionen einen bei konstanter Temperatur für das Salz charakteristischen Wert. Diesen Wert nennt man das Löslichkeitsprodukt des Salzes.**

Einschränkend sei erwähnt, daß diese Beziehung um so strenger erfüllt ist, je schwerer löslich das Salz ist.
Tabelle 17 enthält die Löslichkeitsprodukte einiger wichtiger schwerlöslicher Salze.

Tabelle 17 Löslichkeitsprodukte bei 20 °C

| Salz | Formel | Löslichkeitsprodukt Ionenkonzentrationen in mol · l$^{-1}$ |
|---|---|---|
| Kaliumperchlorat | $KClO_4$ | $8{,}9 \cdot 10^{-3}$ |
| Natriumhydrogenkarbonat | $NaHCO_3$ | $1{,}3 \cdot 10^{-3}$ |
| Kalziumsulfat | $CaSO_4$ | $6 \cdot 10^{-5}$ |
| Bariumsulfat | $BaSO_4$ | $10^{-10}$ |
| Silberchlorid | AgCl | $1{,}1 \cdot 10^{-10}$ |
| Silberbromid | AgBr | $4 \cdot 10^{-13}$ |
| Silberjodid | AgJ | $10^{-16}$ |
| Eisen(II)-sulfid | FeS | $3{,}7 \cdot 10^{-19}$ |
| Arsensulfid | $As_2S_3$ | $4 \cdot 10^{-29}$ |
| Kupfer(I)-sulfid | $Cu_2S$ | $2 \cdot 10^{-47}$ |

Die Gleichung des Löslichkeitsproduktes gilt nur für eine gesättigte Lösung des Salzes $B_mX_n$. Ist die Lösung nicht gesättigt, dann ist das Produkt der Ionenkonzentrationen $c_B^m \cdot c_X^n$ kleiner als $L_{B_mX_n}$.
Erhöht man in einer solchen Lösung die Konzentration eines oder mehrerer Ionen des Salzes, so ist die Lösung gesättigt, sobald das Produkt der Ionenkonzentrationen den Wert $L$ erreicht. Weitere Zufuhr von Ionen führt zum Ausfallen des Salzes. Das Erreichen des Löslichkeitsprodukts ist also die allgemeine Bedingung für das Ausfallen eines Salzes. Dabei ist es nicht erforderlich, daß die Konzentration der Kationen gleich der der Anionen sein muß.
Silbernitrat hat das Löslichkeitsprodukt $10^{-10}$ mol$^2$ · l$^{-2}$. Fügt man zu einer 1 m Natriumchloridlösung ($c_{Cl^-} = 1$ mol · l$^{-1}$) ein gleich großes Volumen einer 1 m Silbernitratlösung ($c_{Ag^+} = 1$ mol · l$^{-1}$), so muß Silberchlorid ausfallen, denn ohne diese Ausfällung würde das Produkt der Ionenkonzentration jetzt 0,25 mol$^2$ · l$^{-2}$ betragen, was den Wert von $10^{-10}$ mol$^2$ · l$^{-2}$ um viele Zehnerpotenzen überschreitet. Es fällt deshalb soviel Silberchlorid aus, bis das Produkt der Konzentrationen der in der Lösung verbleibenden Ionen den Wert $10^{-10}$ mol$^2$ · l$^{-2}$ besitzt. ①
Das Ausfallen eines Salzes ist mit der Bildung von undissoziiertem Wasser bei der Neutralisation zu vergleichen: Die Neutralisation tritt ein, wenn das Ionenprodukt des Wassers überschritten wird. Ein Salz fällt aus, wenn sein Löslichkeitsprodukt überschritten wird.

① Bildet sich Silberchlorid, wenn gleiche Volumen von 0,0002 m Silbernitratlösung und 0,0002 m Chlorwasserstoffsäure vermischt werden?

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

③ Die Löslichkeit von Arsentrisulfid beträgt $8 \cdot 10^{-7}\ mol^2 \cdot l^{-2}$. Wie groß ist das Löslichkeitsprodukt?

④ Wieviel Milliliter Wasser werden benötigt, um 1 g Kalziumsulfat vollständig zu lösen?

⑤ Ein Niederschlag von Silberchlorid wird mit destilliertem Wasser gewaschen. Wieviel Milligramm Silberchlorid gehen mit 400 ml Waschwasser verloren?

⑥ Vergleichen Sie die Löslichkeit von Kalziumsulfat in reinem Wasser und in 0,2 m Schwefelsäure!

⑦ Um welchen Faktor verringert sich die Löslichkeit von Bleisulfat in 0,01 m Magnesiumsulfatlösung im Vergleich zur Löslichkeit in reinem Wasser?

Zwischen der Löslichkeit eines Salzes in reinem Wasser und seinem Löslichkeitsprodukt besteht ein einfacher Zusammenhang.
In einer gesättigten Silberchloridlösung muß die Konzentration der Silber-Ionen gleich der der Chlorid-Ionen sein. Aus

$L_{AgCl} = c_{Ag^+} \cdot c_{Cl^-}$

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

folgt daher

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

$c_{Ag^+} = 10^{-5}\ mol \cdot l^{-1}$.

Die Löslichkeit des Silberchlorids ist $10^{-5}\ mol \cdot l^{-1}$.
② ③ ④ ⑤ ⑥ ⑦
Mit Hilfe des Löslichkeitsproduktes lassen sich unter anderem die fraktionierte Fällung der Silberhalogenide und die Veränderung der Löslichkeit durch gleichionige Zusätze erklären.

### Fraktionierte Fällung der Silberhalogenide

Fügen Sie zu einer Lösung, die an Chlorid und Jodid etwa gleich konzentriert ist, tropfenweise Silbernitratlösung! Lassen Sie den Niederschlag von Zeit zu Zeit absetzen, ehe Sie weitere Silbernitratlösung zugeben!

Das Löslichkeitsprodukt des Silberchlorids beträgt $10^{-10}\ mol^2 \cdot l^{-2}$, das des Silberjodids $10^{-16}\ mol^2 \cdot l^{-2}$.
Gibt man zu einer 1 m Chlorid- oder Jodidlösung tropfenweise Silbersalzlösung, so fällt Silberjodid aus, sobald $c_{Ag^+}$ den Wert $10^{-16}\ mol \cdot l^{-1}$ erreicht hat. Silberchlorid fällt noch nicht aus, weil dafür die wesentlich größere Silber-Ionenkonzentration von $10^{-10}\ mol \cdot l^{-1}$ nötig ist. Während der Ausfällung des größten Teiles der Jodid-Ionen bleibt die Silber-Ionenkonzentration nahezu konstant. Sie erreicht erst den Wert $10^{-10}\ mol \cdot l^{-1}$, wenn $c_{I^-}$ auf $10^{-6}\ mol \cdot l^{-1}$ gesunken ist, das heißt, wenn nur noch ein Millionstel der ursprünglichen Jodid-Ionenkonzentration vorhanden ist. Auf Grund der stark unterschiedlichen Löslichkeitsprodukte kann man also Jodid- und Chlorid-Ionen durch fraktionierte Fällung voneinander trennen.

### Veränderung der Löslichkeit durch gleichionige Zusätze

10 ▼ Versetzen Sie eine gesättigte Kalziumsulfatlösung mit
a) Kalziumchloridlösung und b) konzentrierter Natriumsulfatlösung!

Das Löslichkeitsprodukt des Kalziumsulfats beträgt

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

Daraus folgt für die Löslichkeit in reinem Wasser

$$l_o = \sqrt{6 \cdot 10^{-5}\ \frac{\text{mol}^2}{\text{l}^2}}$$

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

Löst man aber Kalziumsulfat in einer bereits Kalzium-Ionen enthaltenden Lösung auf, so ist jetzt die Löslichkeit des Kalziumsulfats geringer: Beträgt die schon vorher im Wasser vorhandene Kalzium-Ionenkonzentration $z\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$, dann gilt jetzt für das Löslichkeitsprodukt bzw. die Löslichkeit $l_1$ des Kalziumsulfats:

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

$(l_1 + z)\, l_1 = L_{CaSO_4}$

Ist $z = 1\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$, dann ist $l_1 = 6 \cdot 10^{-5}\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$, wenn man $l_1$ gegenüber z vernachlässigt. Die Löslichkeit des Kalziumsulfats ist also durch einen „gleichionigen Zusatz" von Kalzium-Ionen herabgedrückt worden. Umgekehrt muß Kalziumsulfat ausfallen, wenn man zu seiner gesättigten Lösung Kalzium-Ionen oder Sulfat-Ionen gibt. Die Löslichkeit eines Salzes ist also unter diesen Umständen veränderlich. Das Löslichkeitsprodukt bleibt aber in jedem Falle konstant! Es stellt daher gegenüber der Löslichkeit die wichtigere Größe dar.

Der zuletzt genannte Effekt der Löslichkeitsbeeinflussung durch gleichionigen Zusatz wird oft in der quantitativen chemischen Analyse ausgenutzt. Will man z. B. Sulfat-Ionen quantitativ bestimmen, so fällt man sie mit Bariumchloridlösung aus und trennt das entstandene Bariumsulfat durch Filtrieren ab. Der Niederschlag wird nach dem Waschen und Trocknen gewogen und aus seiner Masse die Sulfatmenge berechnet. Eine ausreichende Genauigkeit erreicht man bei dieser Bestimmung aber nur, wenn man durch Anwenden eines Überschusses des Fällungsmittels Bariumchlorid die Löslichkeit des Bariumsulfats weit unter den für reines Wasser gültigen Wert von $10^{-5}\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ herabdrückt.

## Wiederholung und Übung 22

1. Erläutern Sie die Grundvorstellungen der kinetischen Gastheorie!
2. Stellen Sie die Gleichung des Massenwirkungsgesetzes für die Bildung von Äthansäureäthylester aus Äthanol und Äthansäure auf! Welche Einheit hat die Gleichgewichtskonstante $K_c$?
3. Auf welcher Grundlage beruht die *p*H-Skale?
4. Berechnen Sie den *p*H-Wert von $10^{-8}$ n Chlorwasserstoffsäure!
5. Wodurch unterscheiden sich starke und schwache Säuren voneinander?
6. Begründen Sie die saure Reaktion einer Aluminiumchloridlösung!

# Elektrochemie

## Elektrolyte 23

### Säuren, Basen und Salze

Der überwiegende Teil aller Salze besteht aus Ionenkristallen, in denen die Anionen und Kationen entsprechend der stöchiometrischen Zusammensetzung enthalten sind. Anionen und Kationen im Ionenkristall ziehen einander an. Der Zusammenhalt von Ionenkristallen infolge der Anziehung entgegengesetzt geladener Ionen wird als **Ionenbeziehung** bezeichnet.
Im Ionenkristall des Natriumchlorids ist jedes Natrium-Ion nur von entgegengesetzt geladenen Chlorid-Ionen umgeben (Abb. 20). Aus der räumlichen Anordnung der Natrium-Ionen und Chlorid-Ionen ergibt sich ein regelmäßiger geometrischer Aufbau des Ionenkristalls, das **Ionengitter** (Abb. 21).

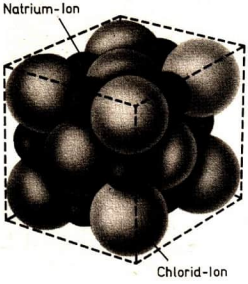



Abb. 20 Natriumchlorid besteht aus Ionenkristallen.

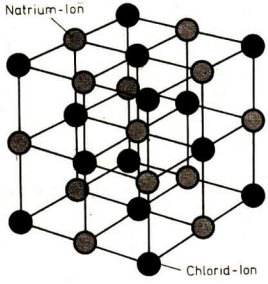



Abb. 21 Die Ladungsschwerpunkte der Kationen und Anionen im Ionenkristall ergeben das Ionengitter des Natriumchlorids.

Viele Salze sind in Wasser löslich. Die wäßrigen Lösungen der Salze leiten den elektrischen Strom. Die elektrische Leitfähigkeit der wäßrigen Salzlösungen wird durch die Ladung der Ionen und die freie Beweglichkeit der Ionen in der Lösung hervorgerufen.
Wie der schwedische Chemiker *Svante Arrhenius* (Abb. 22) 1883 erkannte, leiten auch wäßrige Lösungen von Säuren und Basen den elektrischen Strom. Arrhenius zog daraus den Schluß, daß Säuren und Basen in wäßriger Lösung ebenfalls Ionen enthalten.



Abb. 22 *Svante Arrhenius* (1859 bis 1927) entwickelte die Lehre von der elektrolytischen Dissoziation von Säuren, Basen und Salzen. Er führte den Begriff Dissoziationsgrad in die Chemie ein und schuf die Voraussetzungen für die Berechnung des Hydrolysegrades auf der Grundlage des Massenwirkungsgesetzes. Für seine wissenschaftlichen Leistungen erhielt er im Jahre 1903 den Nobelpreis für Chemie.

▶ **Säuren sind Stoffe, die in wäßriger Lösung in Wasserstoff-Ionen und Anionen dissoziieren.** ① ② ③

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

$CH_3COOH \rightleftarrows H^+ + CH_3COO^-$

▶ **Basen sind Stoffe, die in wäßriger Lösung in Kationen und Hydroxid-Ionen dissoziieren.**

■ $NaOH \rightleftarrows Na^+ + OH^-$

Die Definitionen der Begriffe Säure und Base von *Arrhenius* sind in allgemeinen Definitionen der Begriffe Säure und Base enthalten, die von dem dänischen Chemiker *Johann Nicolaus Brönsted* 1923 festgelegt wurden (↗ S. 73).

### Dipolcharakter des Wassermoleküls

Zwischen dem Sauerstoffatom und den Wasserstoffatomen im Wassermolekül bestehen Atombindungen mit partiellem Ionencharakter, die Atombindungen im Wassermolekül sind polarisiert. Durch die gewinkelte Struktur des Wassermoleküls kommt daher eine unsymmetrische Ladungsverteilung im Molekül zustande. Die Wasserstoffatome bilden einen positiven Ladungsschwerpunkt, das Sauerstoffatom ist der negative Ladungsschwerpunkt im Wassermolekül (Abb. 23). ④ ⑤

▶ **Die Wassermoleküle sind Dipole.**

Der Dipolcharakter eines Stoffes wird durch das elektrische Dipolmoment $\mu$ angegeben:

$\mu = e \cdot l \qquad l < r$

$e^+$ und $e^-$: Ladungsanteile im Abstande $l$

$r$ = Atomradius

In reinem Wasser beeinflussen die Dipole verschiedener Wassermoleküle einander und bilden Wasserstoffbrückenbindungen aus. Die Entstehung von Wasserstoffbrücken-

① Stellen Sie die Dissoziationsgleichung für Phenol auf!

② Welche Dissoziationsgleichgewichte stellen sich in einer wäßrigen Lösung von Phosphorsäure ein?

③ Weshalb ist die Säurekonstante $K_S$ besser als der Dissoziationsgrad zur Kennzeichnung der Stärke einer Säure geeignet?

④ Vergleichen Sie die Ionenbeziehung und die Atombindung mit partiellem Ionencharakter miteinander!

⑤ Bei welchen Stoffen tritt in den Molekülen Atombindung mit partiellem Ionencharakter auf: Wasserstoff, Chlor, Chlorwasserstoff, Tetrachlormethan?

⑥ Nennen Sie weitere Stoffe, deren Moleküle durch Wasserstoffbrückenbindung miteinander verknüpft sind!

⑦ Beschreiben Sie den Aufbau des Ionenkristalls von Kaliumbromid!

⑧ Erläutern Sie die Auflösung von Kaliumbromid in Wasser!

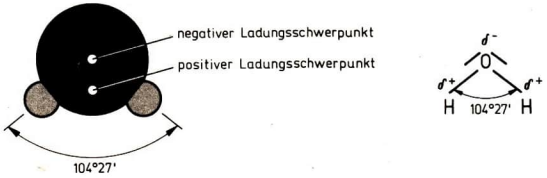



Abb. 23 Im Wassermolekül fallen die Schwerpunkte der positiven und negativen Ladungen nicht zusammen.

bindungen kann aber durch die Wirkung der Dipole allein nicht erklärt werden. Deshalb ist neben der Dipolwirkung noch eine zusätzliche Wechselwirkung zwischen den Wassermolekülen wahrscheinlich. ⑥

### Auflösung von Salzen in Wasser

In den Ionenkristallen von Salzen sind die Ionen zu Ionengittern angeordnet (↗ Abb. 20, S. 69). Durch Erwärmen kann die Schwingung der Gitterbausteine so weit erhöht werden, daß die Anziehung zwischen den Ionen aufgehoben wird. Damit zerfällt das Gitter, das Salz schmilzt. Beim Schmelzen muß die **Gitterenergie** des Ionengitters überwunden werden. In der Schmelze eines Salzes sind die Ionen frei beweglich, oberhalb der Schmelztemperatur sind die Ionen nicht mehr durch Ionenbeziehung miteinander verbunden. Auch bei der Auflösung eines Salzes in Wasser muß die Gitterenergie überwunden werden. Das geschieht bei einer Reaktion, die als **Hydratation** bezeichnet wird (↗ S. 126). Bei der Hydratation reagiert Wasser mit dem Salz, wobei die **Hydratationswärme** frei wird. Dabei treten die Dipole des Wassers zwischen die Kationen und Anionen des Salzes und lösen die Ionenbeziehung zwischen einzelnen Ionen auf. ⑦ ⑧

Durch weitere Anlagerung von Wasserdipolen zerfällt das Ionengitter, das Salz wird in Wasser gelöst. In wäßriger Lösung sind die Ionen von einer Hydrathülle umgeben (Abb. 24).

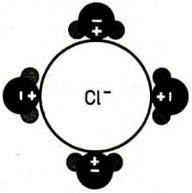



Abb. 24 Die Chlorid-Ionen sind von einer Hydrathülle umgeben.

**Die Auflösung eines Salzes in Wasser ist eine chemische Reaktion. Durch Hydratation werden Ionen aus dem Ionengitter des Salzes abgespalten. Die Ionenbeziehung zwischen den Kationen und Anionen im Ionengitter des Salzes wird zerstört.**

Aus der Differenz zwischen der Hydratationswärme und der Gitterenergie ergibt sich die **Lösungswärme** eines Salzes. Die Auflösung eines Salzes in Wasser kann exotherm oder endotherm erfolgen (Tab. 18). ①

Tabelle 18 Lösungswärme einiger Salze

| Name des Salzes | Lösungswärme in kcal · mol$^{-1}$ |
|---|---|
| Kalziumchlorid, wasserfrei | — 17,4 |
| Kaliumkarbonat | — 9,5 |
| Natriumchlorid | + 1,3 |
| Ammoniumchlorid | + 3,9 |

## Potentielle Elektrolyte

Verbindungen, deren Moleküle eine Atombindung mit partiellem Ionencharakter enthalten, können durch die Einwirkung des Wassers Ionen bilden. Ein Beispiel dafür ist Chlorwasserstoffgas. Das Chlorwasserstoffmolekül ist ein Dipol, dessen positiver Pol am Wasserstoffatom und dessen negativer Pol beim Chloratom liegt. An das Wasserstoffatom des Chlorwasserstoffmoleküls lagern sich die negativen Ladungsschwerpunkte der Wasserdipole an und führen zu einer Schwächung und schließlichen Spaltung der Atombindung des Chlorwasserstoffmoleküls. Durch die Dipolwirkung des Wassers wird die Bindung gespalten, das Chlorwasserstoffmolekül zerfällt in Ionen:

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

Bei der Reaktion entstehen hydratisierte Wasserstoff-Ionen, die als **Hydronium-Ionen** bezeichnet werden. Die Chlorid-Ionen sind ebenfalls hydratisiert (↗ Abb. 24, S. 72). ②

① Welche Faktoren können die Größe für die Lösungswärme beeinflussen?

② Wovon hängt die Anzahl der gebundenen Wassermoleküle in einem hydratisierten Ion ab?

③ Begründen Sie die basische Reaktion von Ammoniakwasser!

④ Weshalb kann das Hydrogensulfat-Ion als Säure betrachtet werden?

Chlorwasserstoff besteht im gasförmigen Aggregatzustand aus Molekülen. Erst bei der Auflösung des Chlorwasserstoffgases in Wasser bilden sich Ionen. Chlorwasserstoff gehört deshalb zu den **potentiellen Elektrolyten.**

▶ **Echte Elektrolyte enthalten die Ionen bereits im festen Aggregatzustand, sie bestehen aus Ionenkristallen. Bei potentiellen Elektrolyten ist die Ionenbildung das Ergebnis einer chemischen Reaktion mit dem Lösungsmittel.**

Salze sind im allgemeinen echte Elektrolyte. Ammoniak, viele Säuren und einige organische Basen werden zu den potentiellen Elektrolyten gerechnet. ③

* **Weiterentwicklung der Begriffe Säure und Base**

Umfangreiche Untersuchungen der Eigenschaften wäßriger Lösungen veranlaßten im Jahre 1923 den dänischen Chemiker *Brönsted*, die Begriffe Säure und Base neu zu definieren:
Säuren sind Stoffe, die in Lösung Wasserstoff-Ionen abgeben, Basen sind Stoffe, die in Lösung Wasserstoff-Ionen aufnehmen.
Säuren und Basen sind durch folgende Beziehung miteinander verknüpft:

Säure $\rightleftharpoons$ Base + Wasserstoff-Ion

■ Säure Base

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

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

$HSO_4^- \rightleftharpoons SO_4^{2-} + H^+$

$NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+$

$H_3O^+ \rightleftharpoons H_2O + H^+$

Die Definitionen des Säure- und Basenbegriffs von *Brönsted* sind umfassender als die Definitionen von *Arrhenius*, sie lassen sich auch auf nichtwäßrige Lösungen anwenden.
Für die Zuordnung der Stoffe zu Säuren oder Basen ist es belanglos, ob der betreffende Stoff aus Molekülen oder Ionen aufgebaut ist. Entscheidend ist die Funktion der Stoffe zur Aufnahme oder Abgabe von Wasserstoff-Ionen. ④
Die Definitionen für die Begriffe Säure und Base nach *Brönsted* lassen sich auf alle Reaktionen anwenden, an denen Wasserstoff-Ionen beteiligt sind. Die elektrolytische Dissoziation, die Eigendissoziation des Wassers, die Neutralisation und die Hydrolyse können einheitlich als Reaktionen zwischen Säuren und Basen dargestellt werden.

■ Die Dissoziation der Äthansäure verläuft nach folgender Gleichung:

$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$

Äthansäure kann nur dann Wasserstoff-Ionen abgeben, wenn eine Base gleichzeitig Wasserstoff-Ionen aufnimmt.
Die Reaktionen zwischen Säuren und Basen können durch eine allgemeine Gleichung veranschaulicht werden: ①

$Säure_1 + Base_2 \rightleftharpoons Base_1 + Säure_2$

## Elektrolyse von Kupfer(II)-chlorid

# 24

11

Eine wäßrige Lösung von Kupfer(II)-chlorid wird über Graphitelektroden an eine Gleichstromquelle angeschlossen.

Unter dem Einfluß des elektrischen Stroms werden die Lösungen oder Schmelzen von Elektrolyten zersetzt. Es findet eine **Elektrolyse** statt. Der Reaktionsverlauf ist bei der Elektrolyse von Kupfer(II)-chloridlösung gut zu beobachten (Experiment 11).
Kupfer(II)-chlorid enthält in wäßriger Lösung Kupfer-Ionen und Chlorid-Ionen. Die blaue Farbe der Lösung wird durch die hydratisierten Kupfer-Ionen hervorgerufen. Beim Stromfluß laufen an den Elektroden verschiedene **elektrochemische Reaktionen** ab.
Kationen wandern im elektrischen Feld zur Katode und nehmen dort Elektronen auf. Die Elektronenaufnahme ist eine Reduktion. Dabei entstehen aus den Kupfer-Ionen Kupferatome: ②

$Cu^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Cu$

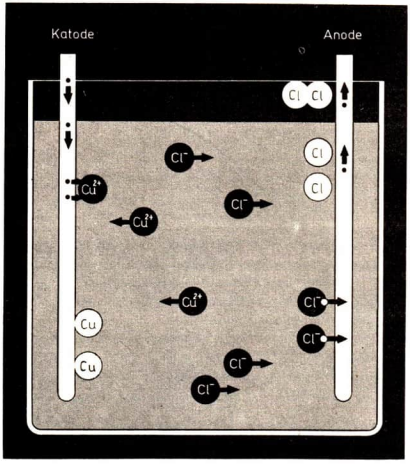



Abb. 25 Durch den elektrischen Strom werden aus einer Lösung von Kupfer(II)-chlorid Kupfer und Chlor abgeschieden.

① Beschreiben Sie die Reaktion von Chlorwasserstoff mit Wasser als Säure-Base-Reaktion!

② Erläutern Sie am Beispiel der Entladung von Kupfer-Ionen den Begriff der Reduktion!

③ Vergleichen Sie die Elektronenkonfiguration des Chloratoms und des Chlorid-Ions miteinander! (↗ Elektronenkatalog am Anfang des Buches)

④ Woran ist die Abnahme der Konzentration von Kupfer(II)-chlorid in der Lösung zu erkennen?

⑤ Begründen Sie, weshalb die abgeschiedenen Stoffmengen von der Stromstärke abhängen!

⑥ Wodurch wird die elektrische Leitfähigkeit in metallischen und elektrolytischen Leitern hervorgerufen?

Nach der Entladung der Kupfer-Ionen erfolgt der Einbau der Kupferatome in das Metallgitter.
Die Anionen wandern im elektrischen Feld zur Anode und geben dort ihre Elektronen ab. Die Elektronenabgabe ist eine Oxydation, bei der Chlorid-Ionen zu Chloratomen umgewandelt werden: ③

$Cl^- \longrightarrow Cl + e^-$

An der Anode entstehen primär Chloratome, die sich in einer Folgereaktion zu Chlormolekülen zusammenlagern. Bei geringeren Stromstärken und Elektrolysen von kurzer Dauer bleibt das Chlor in Lösung. Bei größeren Stromstärken und länger dauernder Elektrolyse entweicht Chlorgas (Abb. 25).
Nach sehr kurzer Zeit nimmt die Konzentration der Kupfer-Ionen an der Katode ab. Dann wandern Kupfer-Ionen aus der Elektrolytlösung zur Katode. Dadurch sinkt die Konzentration der Lösung. Sind alle Kupfer-Ionen abgeschieden, dann ist die Lösung farblos. ④
Durch Elektrolyse wird eine wäßrige Kupfer(II)-chloridlösung zersetzt. Die abgeschiedenen Stoffmengen sind bei gleichen Reaktionszeiten der jeweils fließenden Stromstärke proportional. ⑤
Die Elektrolyse ist dem Reaktionstyp der Redoxreaktion zuzuordnen, jedoch finden Oxydation und Reduktion räumlich getrennt an den Elektroden statt. Die Elektroden ermöglichen den Elektronenübergang, so daß Redoxreaktionen in zwei Teilreaktionen zerlegt werden können.

▶ **Elektrochemische Reaktionen sind Redoxreaktionen. An der Katode erfolgt die Reduktion von Kationen, an der Anode werden Anionen oxydiert.**

## Potentialbildung an Elektroden 25

Elektrochemische Metallelektroden setzen sich aus einer metallischen Phase und einer Lösungsphase zusammen. An einer Kupferelektrode ist der Kupferstab die metallische Phase. Das Metallgitter des Kupfers enthält neben Kupferatomen auch Kupfer-Ionen und die zugehörigen freibeweglichen Elektronen. Die Beweglichkeit dieser Elektronen im Metallgitter ist die Ursache für die gute elektrische und thermische Leitfähigkeit, den metallischen Glanz und weitere Eigenschaften der Metalle. So besitzen Metalle eine höhere spezifische Leitfähigkeit als die elektrolytischen Leiter. ⑥

Die Lösungsphase einer Kupferelektrode besteht aus einer Kupfer(II)-salzlösung. In einer wäßrigen Kupfersalzlösung sind hydratisierte Kupfer-Ionen enthalten. Eine Kupferelektrode enthält Kupfer-Ionen sowohl in der metallischen Phase als auch in der Lösungsphase. Kupfer-Ionen gehen dabei von einer Phase in die andere Phase über. ① Eine Kupferelektrode wird durch folgende Symbole dargestellt:

$Cu/Cu^{2+}$

Der Schrägstrich bedeutet die Phasengrenze.

▶ **Eine elektrochemische Metallelektrode besteht aus einer metallischen Phase und einer Lösungsphase. Beide Phasen enthalten die gleichen Metall-Ionen, die durch die Phasengrenze hindurchtreten.**

Die Metall-Ionen befinden sich in der metallischen Phase und in der Lösungsphase einer Elektrode in einem unterschiedlichen Bindungszustand. In der metallischen Phase sind die Metall-Ionen Bestandteil des Metallgitters, in der Lösungsphase kommen sie als hydratisierte Metall-Ionen vor. An einer Elektrode stellt sich zwischen dem metallischen Zustand und dem hydratisierten Zustand der Metall-Ionen ein Gleichgewicht ein.
Gehen bei einer Kupferelektrode Kupfer-Ionen in Lösung, dann lädt sich der Kupferstab durch die zurückbleibenden Elektronen negativ auf, während die Kupfersalzlösung zusätzlich Kupfer-Ionen aufnimmt. Zwischen dem Metall und dem Elektrolyt der Kupferelektrode baut sich an der Berührungsfläche beider Phasen eine **elektrolytische Doppelschicht** auf (Abb. 26). Die elektrische Spannung im stromlosen Zustand zwischen dem Kupferstab und der Kupfersalzlösung wird als elektrochemisches **Potential** der Kupferelektrode bezeichnet.

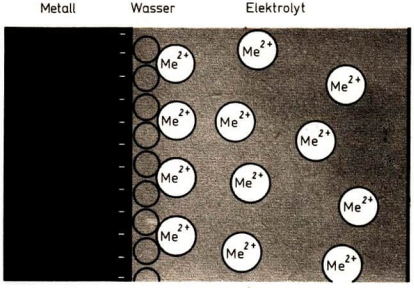



Abb. 26 In einer elektrochemischen Metallelektrode entsteht an der Berührungsfläche zwischen der metallischen Phase und der Lösungsphase eine elektrolytische Doppelschicht.

▶ **Durch den Übergang von Metall-Ionen zwischen der metallischen Phase und der Lösungsphase entsteht das elektrochemische Potential der Metallelektrode.**

Das Potential in der metallischen Phase ist bis zur Grenzfläche praktisch konstant; in der Lösungsphase zeigt es wegen der geringeren Konzentration der Ionen des Elektrolyten eine leichte Änderung mit dem Abstand von der Phasengrenze. An der Berührungs-

① Vergleichen Sie in Tabellen die elektrische Leitfähigkeit von Metallen und den wäßrigen Lösungen der betreffenden Metallsalze!

② Wie kann das Potential einer Elektrode verändert werden?

fläche der beiden Phasen tritt im Potentialverlauf ein Sprung auf. Dieser Potentialsprung ist eine charakteristische Größe der Elektrode.
Er wird folgendermaßen dargestellt:

$E^{\ominus}_{Cu/Cu^{2+}} = +\,0{,}344\ V$

Das Potential dieser Elektrode ist von der Konzentration der Kupfer-Ionen in der Lösung sowie von der Temperatur abhängig. Um Elektrodenpotentiale verschiedener Metalle miteinander vergleichen zu können, wird das Potential einer Elektrode mit einer 1 m Lösung von 25 °C als **Standardpotential** definiert. ②

▶ **Elektrodenpotentiale, die für eine 1 m Lösung des Metallsalzes bei einer Temperatur von 25 °C ermittelt werden, sind Standardpotentiale.**

## Elektrochemische Spannungsreihe der Metalle 26

12
▼ Ein blanker Eisennagel wird in eine Kupfer(II)-sulfatlösung getaucht.

Das Potential einer einzelnen Elektrode ist nicht meßbar, weil für eine Potentialmessung stets zwei Elektroden benötigt werden. Deshalb ist noch eine Vergleichs- oder Bezugselektrode erforderlich, mit deren Hilfe die Spannung oder Potentialdifferenz gemessen werden kann. Vergleichs- oder Bezugselektroden haben ein reproduzierbares und über längere Zeit konstantes Potential.
Auf Vorschlag von *Walter Nernst* (Abb. 27) wurde das Potential der **Normalwasserstoffelektrode** als Bezugspunkt festgelegt. Die Normalwasserstoffelektrode besteht aus einem platinierten Platinblech, das zur Hälfte in eine 1 m Chlorwasserstoffsäure ein-

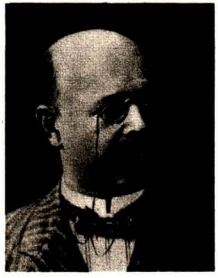


Abb. 27 *Walter Nernst* (1864 bis 1941) beschäftigte sich eingehend mit Problemen der physikalischen Chemie und erhielt 1920 den Nobelpreis für Chemie.

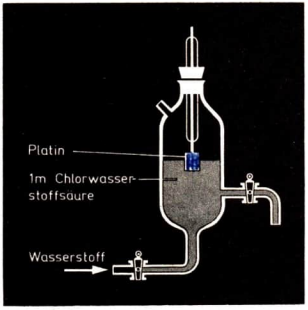



Abb. 28 Die Normal-Wasserstoffelektrode wird als Vergleichselektrode benutzt.

taucht. Die Platinelektrode wird kontinuierlich von Wasserstoffblasen umspült (Abb. 28). Dabei wird Wasserstoff an der Platinoberfläche adsorbiert. Folgendes Gleichgewicht stellt sich an der Elektrode ein:

$$H_2 \rightleftharpoons 2\,H^+ + 2\,e^-$$

Das Potential der Normalwasserstoffelektrode wurde folgendermaßen definiert:

$$E^{\circ}_{H_2(Pt)/2\,H^+} = \pm\,0{,}00\ V$$

▶ **Zur Ermittlung der Potentiale verschiedener Elektroden wird die Normalwasserstoffelektrode als Vergleichselektrode herangezogen.**

Die Normalwasserstoffelektrode kann mit anderen Elektroden kombiniert werden. Dann entstehen **galvanische Elemente**, auch galvanische Ketten oder galvanische Zellen genannt. Das galvanische Element zwischen der Normalwasserstoffelektrode und der Kupferelektrode wird durch folgende Symbole gekennzeichnet:

$$Cu/Cu^{2+}//2\,H^+/H_2(Pt)$$

Die beiden Schrägstriche zwischen den Elektroden deuten die Phasengrenze zwischen den Lösungen beider Elektroden an.

▶ **Die Kombination von zwei elektrochemischen Elektroden wird als galvanisches Element bezeichnet.**

Die Differenz der Potentiale beider Elektroden eines galvanischen Elements ist die Zellspannung, die stromlos mit Hilfe der *Poggendorff*schen Kompensationsschaltung gemessen werden kann (Abb. 29). Die Anordnung der Metallelektroden nach ihren Standardpotentialen ergibt die **elektrochemische Spannungsreihe** (Tab. 19). ①

▶ **In der elektrochemischen Spannungsreihe der Metalle sind die Metalle nach den Standardpotentialen geordnet.**

Die Stellung einer Standardelektrode in der Spannungsreihe läßt mehrere Folgerungen auf das Verhalten der Elektrode zu. Löst sich das Elektrodenmetall bei der Kombination

① An welcher Stelle stehen in der elektrochemischen Spannungsreihe die Leichtmetalle, Gebrauchsmetalle und Edelmetalle?

② Welche Zellspannung hat ein galvanisches Element, das aus einer Silber- und einer Zinkelektrode besteht?

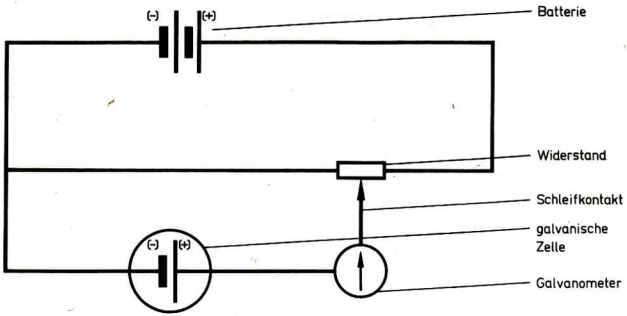



Abb. 29 Die *Poggendorff*sche Kompensationsschaltung eignet sich zum Messen von Potentialdifferenzen zwischen zwei elektrochemischen Elektroden.

Tabelle 19 Elektrochemische Spannungsreihe der Metalle

| Metallelektrode | Standardpotential in Volt | Metallelektrode | Standardpotential in Volt |
|---|---|---|---|
| $Li/Li^+$ | — 2,959 | $Fe/Fe^{2+}$ | — 0,441 |
| $K/K^+$ | — 2,924 | $Ni/Ni^{2+}$ | — 0,23 |
| $Ca/Ca^{2+}$ | — 2,76 | $Sn/Sn^{2+}$ | — 0,136 |
| $Na/Na^+$ | — 2,715 | $Pb/Pb^{2+}$ | — 0,122 |
| $Mg/Mg^{2+}$ | — 2,34 | $H_2/2\ H^+$ | ± 0,000 |
| $Mn/Mn^{2+}$ | — 1,1 | $Cu/Cu^{2+}$ | + 0,344 |
| $Zn/Zn^{2+}$ | — 0,762 | $Ag/Ag^+$ | + 0,799 |
| $Cr/Cr^{3+}$ | — 0,557 | $Hg/Hg^{2+}$ | + 0,854 |
| | | $Au/Au^{3+}$ | + 1,36 |

mit einer Normalwasserstoffelektrode auf, dann ist das Standardpotential der betreffenden Metallelektrode negativ. Der hydratisierte Zustand der Metall-Ionen ist bei dieser Metallelektrode gegenüber dem metallischen Zustand energetisch begünstigt (Abb. 30, S. 80). ②

$$Zn \rightleftarrows Zn^{2+} + 2\,e^- \qquad E^\circ = -0{,}762\ V$$

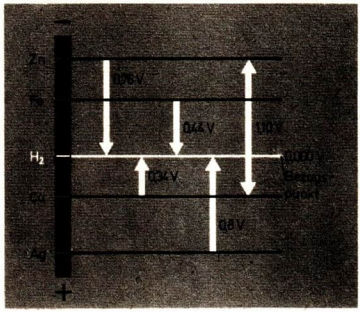



Abb. 30
Durch die Wahl eines Nullpunktes für die Spannungsreihe der Metalle können Potentiale von elektrochemischen Elektroden miteinander verglichen werden.

Scheiden sich Metall-Ionen aus der Lösung auf dem Elektrodenmetall ab, dann ist das Standardpotential der betreffenden Metallelektrode gegenüber der Normalwasserstoffelektrode positiv. Bei dieser Metallelektrode ist der metallische Zustand der Ionen gegenüber dem hydratisierten Zustand energetisch begünstigt.

$Ag \rightleftarrows Ag^+ + e^-$ $\qquad E^\circ = +0{,}799\ V$

Bei der Auflösung des metallischen Zinks entsteht eine Zinksalzlösung. Die Reaktion ist eine Oxydation, bei der Zinkatome in Zink-Ionen überführt werden, die Elektronen verbleiben im Metall. Die Abscheidung von metallischem Silber aus einer Silbersalzlösung entspricht einer Reduktion. Beim Übergang von Silber-Ionen in Silberatome werden Elektronen aufgenommen.

▶ **Elektrodenreaktionen sind mit einem Elektronenübergang verbunden. Die Elektrodenreaktionen stellen Redoxreaktionen dar, die räumlich getrennt an den beiden Elektroden ablaufen.**

Aus der Anordnung der Metalle in der elektrochemischen Spannungsreihe können auch Betrachtungen über den Ablauf von Redoxreaktionen angestellt werden (Experiment 12, S. 77). ① ②

## Aufbau galvanischer Elemente 27

Aus der Anordnung der Metalle in der elektrochemischen Spannungsreihe ergeben sich verschiedene Möglichkeiten, geeignete Metallelektroden zu einem galvanischen Element zu kombinieren. Eines der am längsten bekannten, praktisch aber unbedeutenden galvanischen Elemente ist das Kupfer-Zink-Element (Abb. 31):

$(-)\ Zn/Zn^{2+}//Cu^{2+}/Cu\ (+)$

Die ungefähre Zellspannung des Kupfer-Zink-Elements läßt sich mit Hilfe der elektrochemischen Spannungsreihe berechnen:

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 Säuren reagieren!

③ Begründen Sie, weshalb die Zinkelektrode im Kupfer-Zink-Element negativ aufgeladen wird!

④ Stellen Sie die Reaktionsgleichung für die Zellreaktion im Silber-Zink-Element auf!

⑤ Nennen Sie weitere Kombinationsmöglichkeiten von Metallelektroden zu galvanischen Elementen!

$\Delta E = E^{\circ}_{Cu/Cu^{2+}} - E^{\circ}_{Zn/Zn^{2+}}$

$\Delta E = + 0{,}34\ V - (- 0{,}76\ V)$

$\Delta E = + 1{,}1\ V$

Im Kupfer-Zink-Element wird chemische Energie in elektrische Energie umgewandelt. Das Kupfer-Zink-Element kann daher als Stromquelle genutzt werden.

Die Zinkelektrode hat im Kupfer-Zink-Element ein negativeres Potential 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. ③

| | | |
|---|---|---|
| $Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2\,e^-$ | | Elektroden- |
| $Cu^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Cu$ | | reaktionen |
| $Cu^{2+} + Zn \longrightarrow Zn^{2+} + Cu$ | | Zellreaktion |

▶ **Galvanische Elemente sind Stromquellen. Durch den Ablauf der Zellreaktion wird im galvanischen Element chemische Energie in elektrische Energie umgewandelt.** ④ ⑤

Die beiden Elektrolytlösungen des Kupfer-Zink-Elements dürfen einander nicht vermischen; andernfalls würden die Kupfer-Ionen an die Zinkplatte gelangen. Dann kann

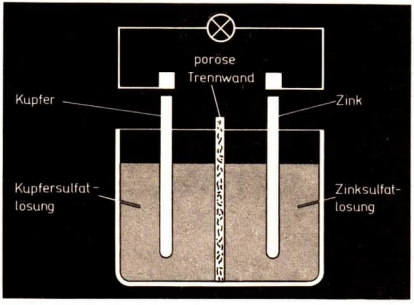



Abb. 31
Im Kupfer-Zink-Element wird chemische Energie in elektrische Energie umgewandelt.

die Zellreaktion stattfinden, ohne daß die chemische Energie in elektrische Energie umgewandelt wird. Außerdem ist die Zinkplatte nach kurzer Zeit mit abgeschiedenem Kupfer bedeckt. Die Zinkelektrode hat dann ein völlig anderes, nicht definierbares Potential. Zur Trennung der Lösungen voneinander dient eine poröse Trennwand, die zwar das unmittelbare Vermischen der Elektrolytlösungen verhindert, aber keinen übermäßig hohen elektrischen Widerstand hat.

## * Primärelemente 28

Eine wichtige Art galvanischer Elemente sind die **Primärelemente**, in denen elektrische Energie erzeugt wird, ohne daß diese vorher zugeführt werden muß. Ein bekanntes Primärelement ist das *Leclanché*-Element (Abb. 32), dessen Prinzip zum Beispiel in der Monozelle angewandt wird. Bei der Monozelle handelt es sich um eine einzelne galvanische Zelle. Batterien enthalten mehrere im allgemeinen in Reihe geschaltete einzelne Zellen (Flachbatterien drei, Anodenbatterien bis 80 Zellen). Die Spannung der Batterien ist bei Reihenschaltung dem Produkt aus der Spannung der Zelle und der Anzahl der Zellen gleich. ① ②

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 der Monozelle besteht aus 10- bis 20%iger Ammoniumchloridlösung, die mit Gelatine und einem geeigneten Füllstoff (Sägespäne, Mehl) zu einer Paste verdickt ist. Dadurch kann das Element in jeder Lage verwendet werden, Monozellen gehören zu den **Trockenelementen**. In diesem Elektrolyten werden die entstehenden Zink-Ionen in einer Folgereaktion zu Komplexionen gebunden (↗ S. 122).

Elektrodenreaktion: $Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2\,e^-$

Folgereaktion: $Zn^{2+} + 4\,NH_3 \longrightarrow [Zn(NH_3)_4]^{2+}$

An der Graphitelektrode werden Ammonium-Ionen entladen. Dabei nehmen die Ammonium-Ionen Elektronen auf, es entsteht Wasserstoff und Ammoniak. Der Wasser-

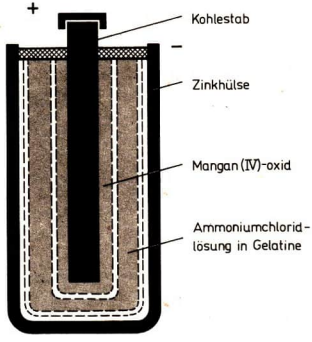



**Abb. 32** Das *Leclanché*-Element gehört zu den Trockenelementen.

① Wodurch unterscheidet sich eine galvanische Zelle von einer Batterie?

② Ermitteln Sie die Spannung einer Flachbatterie!

③ Warum sind Trockenelemente nur begrenzt lagerfähig?

④ Begründen Sie, daß Trockenelemente vor dem Gebrauch nicht aufgeladen werden!

⑤ Erläutern Sie die Gesamtreaktion des *Leclanché*-Elements als Redoxreaktion!

⑥ Bei welcher Reaktion wird im *Leclanché*-Element chemische Energie in elektrische Energie umgewandelt?

⑦ Worin besteht der Unterschied zwischen Primär- und Sekundärelementen?

⑧ Informieren Sie sich über Einsatzmöglichkeiten für Akkumulatoren!

stoff würde auf der Graphitoberfläche angereichert werden 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. Damit wird gleichzeitig eine Vergrößerung der Elektrodenoberfläche erreicht.
Die Reaktionen an der positiven Elektrode können demnach durch folgende Gleichungen wiedergegeben werden: ③ ④ ⑤

Elektrodenreaktion: $2\,NH_4^+ + 2\,e^- \longrightarrow 2\,NH_3 + H_2$

Folgereaktion: $H_2 + MnO_2 \longrightarrow MnO + H_2O$.

In der galvanischen Zelle liefern nur die Elektrodenreaktionen elektrische Energie. Die Folgereaktionen tragen nicht zur Stromerzeugung bei, sie binden aber störende Reaktionsprodukte. ⑥

## * Sekundärelemente 29

### Aufbau von Sekundärelementen

Bei einem Primärelement ist die Zellreaktion auf die Dauer irreversibel. Das System kann also durch Zufuhr elektrischer Energie nicht wieder in seinen Ausgangszustand zurückgeführt werden. Dagegen ist die Zellreaktion eines **Sekundärelements** reversibel. Nach der Entladung wird durch Elektrolyse der Ausgangszustand des Sekundärelements wieder hergestellt. ⑦
Breite technische Anwendung finden heute der Bleiakkumulator und die Nickel-Kadmium-Zelle. Für den praktischen Gebrauch ist die Spannung einer Zelle von etwa 2 V zu gering, deshalb werden mehrere Zellen in Reihe geschaltet. Sie werden als **Sammler** oder **Akkumulatorbatterien** bezeichnet. ⑧
An einen technisch brauchbaren Sammler werden folgende Anforderungen gestellt:
Er darf nur einen Elektrolyten enthalten.
Er soll weder bei der Energieentnahme noch bei der Energiezufuhr gasförmige Reaktionsprodukte entwickeln.
Die Ausgangsstoffe und Reaktionsprodukte der Elektrodenreaktion müssen im Elektrolyten schwerlöslich sein.

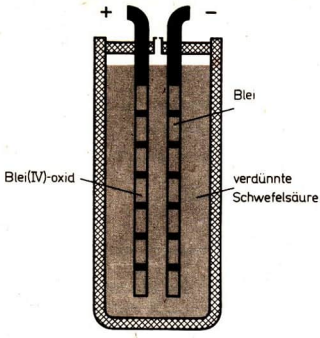



**Abb. 33**
**Ein Bleisammler besteht aus mehreren Zellen, die in Reihe geschaltet sind.**

Der Aufbau einer Zelle im Bleisammler geht aus Abbildung 33 hervor. In einem Glas-, Hartgummi- oder Kunststoffgehäuse sind zwei Bleielektroden angeordnet, die in eine 20 ··· 30%ige Schwefelsäure ($\varrho = 1{,}15 \cdots 1{,}22\ g \cdot cm^{-3}$) eintauchen. Im entladenen Zustand enthält die Schwefelsäure Bleisulfat. Bei gleicher Zusammensetzung der Bleiplatten besteht zwischen den Elektroden keine Potentialdifferenz. In der Praxis wird in Gitterplatten aus Bleigerüst Bleischwamm beziehungsweise schwammiges Blei(IV)-oxid eingepreßt. ①

## Ladung der Zelle

Bei der Elektrolyse einer Blei(II)-sulfat enthaltenden Schwefelsäure wird an der Katode metallisches Blei abgeschieden. An der Anode dagegen werden Blei(II)-Ionen zu Blei(IV)-Verbindungen oxydiert, die sich unter Hydrolyse als Blei(IV)-oxid an der Anode abscheiden:

Minus-Platte:

$$PbSO_4 + 2\,e^- \longrightarrow Pb + SO_4^{2-}$$

Plus-Platte:

$$PbSO_4 + 2\,H_2O - 2\,e^- \longrightarrow PbO_2 + 4\,H^+ + SO_4^{2-}$$

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. ②

## Entladung der Zelle

Wird ein Verbraucher an die Pole des geladenen Bleisammlers angeschlossen, dann beginnt die Entladung. Die Elektrodenvorgänge im Bleisammler sind umkehrbar, deshalb kann die aufgewendete Energie zu 75% bis 80% zurückgewonnen werden.
Die Elektrodenreaktionen der Entladung können mit Hilfe der Oxydationszahlen folgendermaßen wiedergegeben werden:

① Vergleichen Sie den Aufbau des Kupfer-Zink-Elements und des Bleisammlers miteinander!

② Stellen Sie die Reaktionsgleichung für die Zellreaktion beim Laden des Bleisammlers auf!

③ Wie wird der Ladungszustand eines Bleisammlers überprüft?

Minus-Pol (Bleiplatte):

$$\overset{(0)}{Pb} + \overset{(-2)}{SO_4^{2-}} \longrightarrow \overset{(+2)\,(-2)}{PbSO_4} + 2\,e^-$$

Plus-Pol (Blei(IV)-oxidplatte):

$$\overset{(+4)2(-2)}{PbO_2} + 4\,\overset{4(+1)}{H^+} + 2\,e^- + \overset{(-2)}{SO_4^{2-}} \longrightarrow \overset{(+2)\,(-2)}{PbSO_4} + 2\,\overset{4(+1)2(-2)}{H_2O}$$

Die Entladungsreaktion besteht im wesentlichen in der Reduktion des Blei(IV)-oxids und der Oxydation des Bleis. Auch im Bleisammler ist die Zellreaktion ein Redoxvorgang. Bei der Entladung entsteht am Plus-Pol Wasser, dadurch wird die Konzentration der Schwefelsäure verringert. Das ist für die Praxis von Nutzen, indem mit Hilfe eines Aräometers die Dichte der Schwefelsäure bestimmt und damit der Ladungszustand des Bleisammlers ermittelt wird. ③

### Wirkungsgrad des Bleisammlers

Der Wirkungsgrad ist das Verhältnis von abgegebener zu aufgenommener Energie. Beide Energiemengen lassen sich in Wattstunden messen (Abb. 34).
Zur Ermittlung der Energiebilanz wird sowohl beim Laden wie auch beim Entladen die Stromstärke konstant gehalten und mit der Zellspannung sowie mit der zum Laden und Entladen benötigten Zeit multipliziert. Die Ladung ist beendet, wenn die Spannung merklich ansteigt und die Zelle eine kräftige Gasentwicklung zeigt. Am Minus-Pol entwickelt sich Wasserstoff, am Plus-Pol Sauerstoff. Durch diese Reaktion und durch Verdunstung geht Wasser verloren, dagegen keine Schwefelsäure. Deshalb muß in gewis-

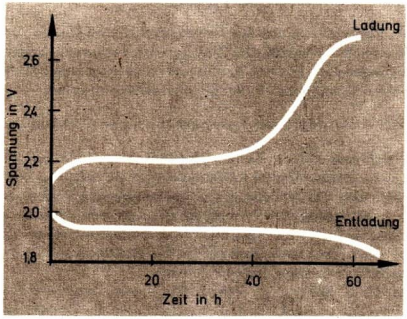



Abb. 34 Die Umwandlung von chemischer Energie in elektrische Energie in einer Bleizelle ist reversibel.

sen 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, laufen chemische Reaktionen ab, die nicht umkehrbar sind und daher die Kapazität des Sammlers einschränken. Deshalb soll ein Bleisammler auch bei Nichtgebrauch etwa alle vier Wochen nachgeladen werden.
Bei der Kapazität eines Sammlers ist die Energiekapazität (in Wh) von der Ladungskapazität (in Ah) zu unterscheiden. In der Praxis wird meist die Ladungskapazität angegeben. Ihr kann gleichzeitig die höchst zulässige Stromstärke für Dauerentladung entnommen werden, deren Zahlenwert 10% des Kapazitätswertes beträgt.

## Elektrochemische Korrosion 30

Es gibt elektrochemische Reaktionen, die der Volkswirtschaft großen Schaden zufügen; das sind Korrosionsreaktionen, die überall und ständig zu beobachten sind. Maschinen, Fahrzeuge, Werkzeuge und andere Gegenstände aus Metall werden bei ungenügender Pflege allmählich zerstört, sie korrodieren. Besonders großer Schaden entsteht durch das Rosten des Eisens. Aber auch andere Metalle zeigen Korrosionserscheinungen: 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 Legierungen durch chemische und elektrochemische Reaktionen mit Stoffen der Umgebung.**

### Korrosion durch Bildung von Lokalelementen

13 ▼ Die Oberflächen eines Zink- und eines Eisenbleches sind sorgfältig zu reinigen. Dann werden beide Bleche zusammengeklemmt und mit dem unteren Teil in eine Kochsalzlösung getaucht. Nach einigen Tagen sind die Metalle auf Korrosionserscheinungen zu untersuchen.

Jedes Metall ist auf Grund seines Vorkommens und seiner Verarbeitung mit Spuren von Fremdmetallen verunreinigt. So enthält das metallische Zink geringe Verunreinigungen an Kupfer. Da diese Verunreinigungen nicht überall, sondern nur an bestimmten Stellen der Zinkoberfläche wirksam sind, führen sie zur Bildung von **Lokalelementen**.

▶ **Lokalelemente sind galvanische Elemente mit kurzgeschlossenen Elektroden.**

Durch den Einfluß der Luft entsteht aus Wasser, Sauerstoff und Kohlendioxid auf der Zinkoberfläche ein Elektrolyt. Dann stellen sich die Potentiale der beiden Metalle Zink und Kupfer ein (Abb. 35). Da Zink nach der Stellung in der Spannungsreihe wesentlich unedler als Kupfer ist, wird es im Lokalelement zur Anode. An der Kupferelektrode, die die Katode der Mikrozelle darstellt, findet die Reduktion von Wasserstoff-Ionen zu Wasser statt. Wasserstoff-Ionen entstehen durch Dissoziation der Kohlensäure. Beide Elektroden sind durch den metallischen Zustand kurzgeschlossen.
Im Verlauf der Auflösung des Zinks bilden sich ständig Zink-Ionen, während die Kupferelektroden erhalten bleiben. Durch die Auflösung des Zinks wird die Oberfläche

① In welcher Weise ist die Korrosionsbeständigkeit eines Metalls vom Anteil an Verunreinigungen abhängig?

② Welches Material wird für das Vernieten zweier Zinkplatten verwendet?

③ Stellen Sie die Reaktionsgleichung für die Zellreaktion in Experiment 13 auf!

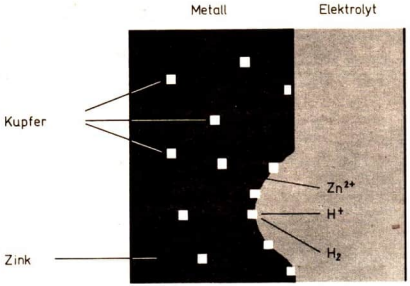



Abb. 35
Durch Verunreinigungen im Zink entsteht an der Oberfläche des Zinks ein Lokalelement.

des Metalls vergrößert und dadurch weiteres Kupfer freigelegt, so daß die Auflösung des Zinks allmählich stärker fortschreitet als zu Beginn der Korrosion. ① ②
Als Lokalkatode kann nicht nur das Kupfer wirken, sondern auch Eisen, das ein positiveres Potential als Zink hat (Experiment 13). ③

### Korrosion durch verschiedene Metalle

Eine andere Ursache für Korrosionserscheinungen entsteht durch die Beschädigung metallischer Überzüge auf Grundmetallen. Wird die Nickelschicht auf Stahlteilen beschädigt, so kann sich durch den Einfluß der Luftfeuchtigkeit ein Elektrolyt bilden, der beide Metalle benetzt und damit ein elektrochemisches Element bildet (Abb. 36).




Abb. 36 Beschädigungen an Nickelüberzügen auf Stahlteilen führen zur Bildung eines Lokalelements.

Da das Potential der Eisenelektrode negativer als das Potential der Nickelelektrode ist, wird das Grundmetall aufgelöst, während die Nickelschicht erhalten bleibt. Die Funktion des Nickelüberzuges, das darunter liegende Metall zu schützen, ist durch die Beschädigung für einen gewissen Bereich der Metalloberfläche eingeschränkt. Das gilt auch für Weißblech, bei dem Stahlblech mit einem dünnen Überzug von Zinn versehen wird.

### Korrosion an Stellen unterschiedlicher Belüftung

Auch ohne Verunreinigungen der Metalloberfläche durch Fremdmetalle werden Korrosionserscheinungen beobachtet. Das gilt für das **Rosten** des Eisens. An einem Wassertropfen auf einem Eisenblech können verschiedene chemische Reaktionen ablaufen (Abb. 37).

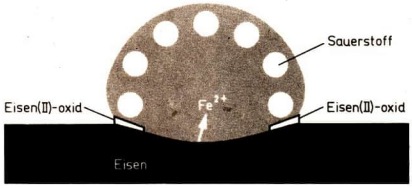



**Abb. 37 An der Oberfläche von Eisenteilen können Korrosionselemente entstehen.**

Die Randschicht eines Wassertropfens auf Eisen enthält mehr Sauerstoff als das Innere des Tropfens. Daher bildet sich in der Randzone zwischen Eisen und Wasser zunächst eine Sauerstoffadsorptionsschicht, in der Eisen(II)-oxid entsteht.

$$2\,Fe + O_2 \longrightarrow 2\,FeO$$

Dadurch hat dieser Bereich ein positiveres Potential als das reine Eisen und bildet die Lokalkatode. Am Boden des Wassertropfens ist weniger Sauerstoff vorhanden, daher ist hier die Auflösung des Eisens möglich.

$$Fe \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2\,e^-$$

In einer Folgereaktion entsteht Eisen(II)-hydroxid.

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

Das Löslichkeitsprodukt des Eisen(II)-hydroxids wird überschritten. Eisen(II)-hydroxid scheidet sich als Niederschlag ab und wird durch nachgelieferten Sauerstoff zu Rost oxydiert:

$$4\,Fe(OH)_2 + O_2 \longrightarrow 2\,H_2O + 2\,Fe_2O_3 \cdot H_2O$$

▶ **Bei der elektrochemischen Korrosion eines metallischen Werkstoffes bilden sich Korrosionselemente.**

Nach Schätzungen wird mehr als ein Viertel der jährlichen Produktion an Metallen durch Korrosion zerstört. Deshalb sind alle Maßnahmen, die der Verminderung von Korrosionsschäden dienen, von großer volkswirtschaftlicher Bedeutung.

① Weshalb eignen sich Nickel und Chrom als metallischer Überzug für Eisen, obwohl auch sie ein negatives elektrisches Standardpotential besitzen?

② Nennen Sie Beispiele für Stahlbauten, die durch Anstriche gegen Rost geschützt werden!

③ Welche Laborgeräte aus reinem Nickel sind Ihnen bekannt?

④ Inwiefern wirkt schon eine Fettschicht auf Metallen korrosionshemmend?

## Korrosionsschutz

Durch verschiedene Verfahren des **Korrosionsschutzes** können die Korrosionsschäden an Metallerzeugnissen beträchtlich herabgesetzt werden. Die Methoden zur Verhinderung oder Verminderung der Korrosion sind unterschiedlich und richten sich nach dem Verwendungszweck und der Art des Metalls. Da die Korrosion von der Oberfläche ausgeht, ist es naheliegend, die Oberfläche der Metalle mit einer Korrosionsschutzschicht zu versehen. Die Schutzschichten sollen dabei fest auf der Metalloberfläche haften und keine Poren haben. Die Verfahren zum Aufbringen der Schutzschichten sollen einfach und billig sein.

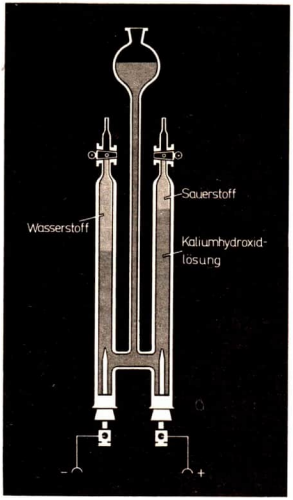
Eisen wird häufig durch porenfreie metallische Überzüge vor Korrosion geschützt. Für den Korrosionsschutz eignen sich folgende Metalle: Zink, Kadmium, Zinn, Nickel und Chrom. Oft wird mit dem Korrosionsschutz auch eine Verbesserung der dekorativen Eigenschaften der betreffenden Gegenstände angestrebt. ①

Eine andere Art des Korrosionsschutzes bilden die nichtmetallischen Überzüge. Eisengegenstände, Stahlbauten und Brücken werden ebenso wie Gegenstände des täglichen Bedarfs zum Schutz gegen das Rosten mit Farb- oder Lackanstrichen versehen. Besonders wirksam sind Anstriche, die Bleiverbindungen enthalten. Diese Art des Korrosionsschutzes wird vorwiegend bei Gegenständen angewendet, die der Korrosion im Freien ausgesetzt sind. ②

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 wird als **Aloxydierung** bezeichnet. Die Oxidschichten lassen sich gut anfärben. ③

Eine besondere Art des Korrosionsschutzes findet bei Eisenkonstruktionen Anwendung, die im Erdreich untergebracht sind. Bei Tanklagern, Rohren und Schienen wird das korrosionsgefährdete Metall elektrisch leitend mit einem anderen Metall verbunden, das ein negativeres elektrochemisches Standardpotential als Eisen besitzt. Das Metall mit dem negativeren Standardpotential wird gelöst, Eisen bleibt erhalten. Da sich die Schutzanoden im Laufe der Zeit verbrauchen, müssen sie gelegentlich erneuert werden. ④

14 ▼




Ein *Hoffmann*scher Apparat (Abb. 38) wird mit verdünnter Kaliumhydroxidlösung gefüllt und über einen regelbaren Widerstand und ein Amperemeter mit einer Gleichstromquelle verbunden. Die Elektrolyse der Kaliumhydroxidlösung ist bei einer Stromstärke von 0,4 s durchzuführen. In Abständen von 60 s werden die entstehenden Gasvolumen in beiden Meßröhren abgelesen.

Abb. 38 Im *Hoffmann*schen Apparat wird die Elektrolyse von Elektrolytlösungen durchgeführt.

15 ▼

In einem *Hoffmann*schen Apparat wird verdünnte Kaliumhydroxidlösung 360 s lang bei Stromstärken von 0,2 A, 0,4 A, 0,6 A, 0,8 A und 1,0 A elektrolysiert. Die entstehenden Gasvolumen sind abzulesen.

Bei der Elektrolyse von verdünnter Kaliumhydroxidlösung entsteht an der Katode Wasserstoff, an der Anode bildet sich Sauerstoff (Experimente 14 und 15). Aus den Gasvolumen bei unterschiedlichen Reaktionszeiten und konstanter Stromstärke ist ein Zusammenhang zwischen der abgeschiedenen Stoffmenge und der Elektrizitätsmenge ersichtlich (Abb. 39). Wird die Elektrolyse bei konstanter Reaktionszeit, aber unterschiedlicher Stromstärke durchgeführt, so ist die Größe der entstehenden Gasvolumen von der Stromstärke abhängig (Abb. 40). Die quantitativen Zusammenhänge zwischen dem Stoffumsatz und der Elektrizitätsmenge wurden von *Michael Faraday* (Abb. 41) im Jahre 1834 erkannt. ① ②

▶ **Die abgeschiedene Stoffmenge *n* bei der Elektrolyse eines Stoffes ist sowohl der Stromstärke als auch der Reaktionszeit proportional.**

$n = K \cdot I \cdot t$

Das Produkt $I \cdot t$ ist die Elektrizitätsmenge, sie wird in Amperesekunden angegeben. Eine Amperesekunde wird auch als ein Coulomb bezeichnet. $K$ ist eine Konstante.

① Welche Ionen enthält eine wäßrige Lösung von Kaliumhydroxid?

② Weshalb erfolgt bei der Elektrolyse von verdünnter Kaliumhydroxidlösung an der Katode keine Abscheidung von Kalium?

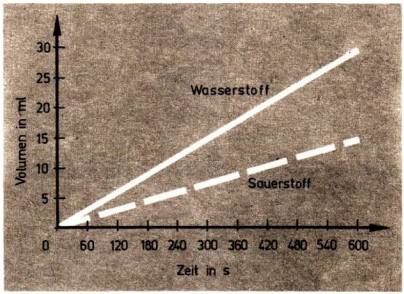



Abb. 39 Das abgeschiedene Gasvolumen bei der Elektrolyse von verdünnter Kaliumhydroxidlösung ist bei konstanter Stromstärke der Reaktionszeit proportional.

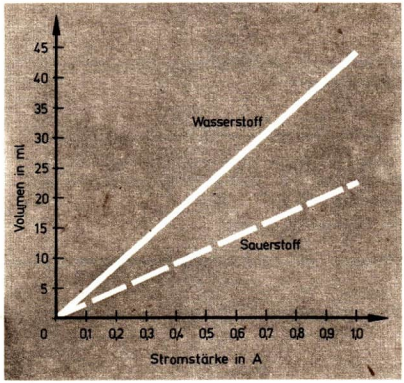



Abb. 40 Das abgeschiedene Gasvolumen bei der Elektrolyse von verdünnter Kaliumhydroxidlösung ist bei konstanter Reaktionszeit der Stromstärke proportional.

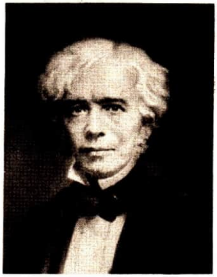


Abb. 41 *Michael Faraday* (1791 bis 1867) beschäftigte sich zunächst mit Problemen der organischen Chemie und entdeckte 1824 das Benzol. Später untersuchte er elektrochemische Vorgänge und fand im Jahre 1834 das „Gesetz der elektrochemischen Äquivalente". Die Begriffe Elektrolyse, Katode, Anode, Kation und Anion stammen von *Faraday*.

Die Gasvolumen bei der Elektrolyse von verdünnter Kaliumhydroxidlösung und damit die Stoffmengen stehen zueinander im Verhältnis

$v_{H_2} : v_{O_2} = 2 : 1$ .

Die Stoffmenge der abgeschiedenen Stoffe ist auch bei anderen Elektrolysen unter vergleichbaren Bedingungen unterschiedlich. So wird durch die gleiche Elektrizitätsmenge aus den betreffenden Elektrolytlösungen viel weniger Kupfer als Silber abgeschieden. Für die Elektrodenreaktion ist offensichtlich die Ladung der Ionen entscheidend. Die Ladung eines Elektrons ist bekannt, sie beträgt

$e^- = 1{,}6 \cdot 10^{-19}\ A \cdot s$ .

1 mol eines Stoffes besteht aus

$N_L = 6{,}02 \cdot 10^{23}$ Teilchen.

Mit Hilfe dieser beiden Angaben läßt sich die Elektrizitätsmenge berechnen, die für die Reduktion von 1 mol Silber-Ionen erforderlich ist.

$e^- \cdot N_L = 96\,500\ A \cdot s$

Für die Reduktion von 1 mol Kupfer(II)-Ionen wird eine Elektrizitätsmenge von

$2 \cdot e^- \cdot N_L = 2 \cdot 96\,500\ A \cdot s$ benötigt. Die Elektrizitätsmenge hängt demnach von der Ionenladung und damit von der Wertigkeit ab. Deshalb ist es zweckmäßig, die abgeschiedenen Stoffmengen in val anzugeben. ①

Aus diesen Ergebnissen folgt das ***Faraday*sche Gesetz**:

▶ **Zur Abscheidung einer Stoffmenge von 1 val ist eine Elektrizitätsmenge von 96500 A · s erforderlich.**

Zu Ehren *Faraday*s wird die Elektrizitätsmenge von 96500 A · s als ein Faraday bezeichnet.

$1\ F = 96\,500\ A \cdot s$

Der Quotient aus der Elektrizitätsmenge 1 F und der Stoffmenge 1 val ergibt die ***Faraday*sche Konstante K**.

$K = 96\,500\ A \cdot s \cdot val^{-1}$

① Vergleichen Sie Mol und Val als Einheiten der Stoffmenge!

② Erläutern Sie die Reaktionen bei der Schmelzflußelektrolyse von Aluminiumoxid als Redoxreaktionen!

# Technische Elektrolysen 32

## Schmelzflußelektrolyse von Aluminiumoxid

Aluminium wird durch Schmelzflußelektrolyse von reinem Aluminiumoxid hergestellt. Reines Aluminiumoxid ist in der Natur selten zu finden, es kann aber aus dem Mineral **Bauxit** erzeugt werden. Bauxit enthält neben Aluminiumoxid noch Eisenoxid und Kieselsäure. Die Deutsche Demokratische Republik importiert Bauxit aus der Ungarischen Volksrepublik und der Sozialistischen Föderativen Republik Jugoslawien.
Aluminiumoxid ist als Elektrolyt ungeeignet, denn es schmilzt erst bei 2045 °C. In der Technik hat sich das Mineral Kryolith $Na_3[AlF_6]$ als geeignetes Lösungsmittel für Aluminiumoxid erwiesen. Geschmolzener Kryolith besitzt eine gute elektrische Leitfähigkeit, ein hinreichendes Lösungsvermögen für Aluminiumoxid und ermöglicht eine Arbeitstemperatur bei der Schmelzflußelektrolyse von 950 °C.
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. 42). Durch die Wanne fließen Ströme von 10 ··· 100 kA bei etwa 6 V. Auf Grund des Badwiderstandes 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: ②

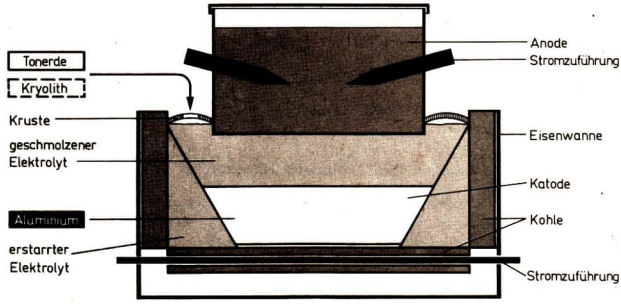



Abb. 42 Durch Schmelzflußelektrolyse entsteht aus Aluminiumoxid Aluminium.

Katode:

$2\ Al^{3+} + 6\ e^- \longrightarrow 2\ Al$

Anode:

$3\ O^{2-} + 2\ C \longrightarrow CO + CO_2 + 6\ e^-$

Das gebildete Aluminium befindet sich wegen seiner größeren Dichte gegenüber der Elektrolytschmelze auf dem Boden der Wanne und wird alle 2 ··· 3 Tage in Vakuumgefäße abgesaugt und zu Barren vergossen. Das entstehende Aluminium enthält noch 0,2 ··· 0,5 M% Verunreinigungen.

**Aluminium wird technisch durch Schmelzflußelektrolyse aus Aluminiumoxid hergestellt. Elektrolyt ist ein Gemisch aus Aluminiumoxid und Kryolith.**

Die Aluminiumproduktion einer Elektrolysezelle läßt sich mit Hilfe des *Faraday*schen Gesetzes berechnen.

Die tägliche Aluminiumproduktion einer Zelle ist zu berechnen, die mit einer Stromstärke von 100000 A betrieben wird und eine Stromausbeute von $\eta = 80\%$ besitzt.

**Meßgrößen:**

| Stromstärke $I$ in A | Zeit $t$ in h | molare Masse $M$ in g · mol$^{-1}$ | Stromausbeute $\eta$ in % | *Faraday*sche Konstante $K$ in A · s · val$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| 100 000 | 24 | 27 | 80 | 96 500 |

**Auswertung:**

$$m = \frac{I \cdot t \cdot M \cdot \eta}{K}$$

Da Aluminium dreiwertig ist, ist zur Abscheidung von 1 mol Aluminium die dreifache Elektrizitätsmenge erforderlich.

$$m = \frac{100\,000\ A \cdot 24\ h \cdot 3\,600\ s \cdot h^{-1} \cdot 27\ g \cdot mol^{-1} \cdot 0{,}8}{3 \cdot 96\,500\ A \cdot s \cdot mol^{-1}}$$

$m = 644\,000$ g

**Ergebnis:**

Bei 100000 A werden in einer Zelle mit einem Wirkungsgrad von 80% in 24 h 644 kg Aluminium abgeschieden.

### Elektrolyse von Lösungen der Alkalimetallchloride

Die technische Herstellung des Natriumhydroxids erfolgt gegenwärtig fast ausschließlich durch Elektrolyse von Natriumchloridlösung. Bei der Elektrolyse einer Natriumchloridlösung bildet sich Chlor an der Anode aus Graphit:

$Cl^- - 2\ e \longrightarrow Cl_2$

An der Eisenkatode entsteht Wasserstoff:

$2\ H^+ + 2\ OH^- + 2\ e^- \longrightarrow 2\ OH^- + H_2$

① Begründen Sie aus der Stellung der betreffenden Elemente in der elektrochemischen Spannungsreihe, weshalb sich an der Katode Wasserstoff abscheidet!

② Stellen Sie die Ausgangsstoffe und Reaktionsprodukte bei der Elektrolyse von Natriumchloridlösung zusammen!

③ Welches der beiden Verfahren zur Elektrolyse von Natriumchloridlösung liefert chloridfreies Natriumhydroxid?

Durch die Wasserstoffentwicklung wird die Lösung an der Katode basisch, weil die Konzentration der Hydroxid-Ionen im Verlaufe der Elektrolyse ansteigt. Die Konzentration der Natrium-Ionen wird nicht verändert, da keine Natrium-Ionen abgeschieden werden. Ein Teil der Chlorid-Ionen im Katodenraum wandert zur Anode.
Als Ergebnis der Elektrolyse bildet sich im Katodenraum Natriumhydroxidlösung, im Anodenraum Chlor. ① ②
Die Reaktionsprodukte bei der Elektrolyse von Natriumchloridlösung sollen sich nach Möglichkeit nicht miteinander vermischen. Das Chlor hat eine relativ hohe Löslichkeit in der Lösung und reagiert mit dem Hydroxid:

$$2\,OH^- + Cl_2 \rightleftarrows Cl^- + ClO^- + H_2O$$

Im Katodenraum kommt es daher zur Rückbildung von Chlorid, außerdem entsteht Hypochlorit.
Gegenwärtig werden in der Deutschen Demokratischen Republik zur Herstellung von Natriumhydroxid zwei Verfahren angewendet:
das **Diaphragmaverfahren**, bei dem durch ein geeignetes Diaphragma die Reaktionsprodukte voneinander getrennt und abgeführt werden;
das **Quecksilberverfahren**, bei dem sich die Natrium-Ionen an der Quecksilberkatode auf dem Boden des Gefäßes als Metall abscheiden.
Beim Quecksilberverfahren entsteht an der Katode eine Natrium-Quecksilber-Legierung, ein **Natriumamalgam**:

$$Na^+ + e^- \xrightarrow{Hg} Na$$

Danach erfolgt in einer anderen Zelle die Zersetzung des Amalgams mit Wasser: ③

$$2\,Na + 2\,H_2O \longrightarrow 2\,Na^+ + 2\,OH^- + H_2$$

Die Tagesproduktion einer Elektrolysezelle zur Herstellung von Natriumhydroxid nach dem Quecksilberverfahren soll durch folgende Berechnung veranschaulicht werden.

■ Eine Elektrolysezelle hat eine Badspannung von 3,8 V und eine Leistungsaufnahme von 8,24 kW. Wieviel Kilogramm Natriumhydroxid liefert die Zelle täglich bei einer Stromausbeute von $\eta = 88\%$?

**Meßgrößen:**

| Leistung $N$ in kW | Spannung $U$ in V | Zeit $t$ in h | molare Masse $M$ in $g \cdot mol^{-1}$ | Stromausbeute $\eta$ in % | *Faraday*sche Konstante $K$ in $A \cdot s \cdot val^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 8,24 | 3,8 | 24 | 40 | 88 | 96 500 |

**Auswertung:**

Die Stromstärke der Zelle beträgt:

$$I = \frac{N}{U}$$

$$I = \frac{8\,240\ \text{W}}{3{,}8\ \text{V}}$$

$$I = 2\,170\ \text{A}$$

Die Tagesproduktion einer Zelle an Natriumhydroxid kann dann berechnet werden:

$$m = \frac{I \cdot t \cdot M \cdot \eta}{K}$$

$$m = \frac{2\,170\ \text{A} \cdot 24\ \text{h} \cdot 3\,600\ \text{s} \cdot \text{h}^{-1} \cdot 40\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 0{,}88}{96\,500\ \text{A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$$m = 6{,}84 \cdot 10^4\ \text{g}$$

**Ergebnis:**

Die Elektrolysezelle liefert täglich 68,4 kg Natriumhydroxid.

## Wiederholung und Übung 33

1. Wodurch wird bei der Auflösung eines Salzes in Wasser die Lösungswärme verursacht?
2. Beschreiben Sie die Elektrolyse des Kupfer(II)-chlorids als Redoxreaktion!
3. Von welchen Faktoren ist das Elektrodenpotential eines Metalls abhängig?
4. Erläutern Sie Beispiele für chemische Eigenschaften von Metallen und ihren Ionen, die sich aus der elektrochemischen Spannungsreihe der Metalle ergeben!
5. Erklären Sie, inwiefern durch den Ablauf einer chemischen Reaktion in einer Zelle elektrische Energie gewonnen werden kann!
6. Was ist das Reduktionsmittel in der Elektrochemie?
7. Warum sind Primärelemente nur begrenzt lagerfähig?
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. Diskutieren Sie während Ihrer Tätigkeit in Industriebetrieben mit den Arbeitern über die Möglichkeiten des Korrosionsschutzes!
11. Eine Kupferelektrolysezelle ist bei einer Spannung von 0,3 V mit 8000 A belastet. Sie läuft 20 Tage. Berechnen Sie die Masse des theoretisch abgeschiedenen Kupfers! Wie groß ist die Masse Kupfer, wenn die Stromausbeute 90% beträgt?

# Elemente der Nebengruppen

## Atombau von Nebengruppenelementen 34

### Aufbauprinzip

Nebengruppenelemente zeigen gegenüber Hauptgruppenelementen Besonderheiten im Atombau. Den Elektronen stehen in der K-, L-, M- und N-Schale *s*-, *p*-, *d*- und *f*-Orbitale zur Verfügung. Ein Atomorbital ist der Raum, in dem ein Elektron mit mehr als 90%iger Wahrscheinlichkeit anzutreffen ist. Innerhalb der **Orbitale** einer Schale nimmt die Energie der darin befindlichen Elektronen in der Reihenfolge *s*, *p*, *d*, *f* zu. Die Energieunterschiede zwischen benachbarten Orbitalen einer Schale sind wesentlich kleiner als die zwischen benachbarten Schalen. Die schematische Darstellung sämtlicher Energieniveaus der Elektronen eines Atoms heißt **Energieniveauschema** (Abb. 43). ① ② (↗ S. 99)
Alle zur Verfügung stehenden Elektronen eines Atoms sind nach dem Aufbauprinzip in der Reihenfolge zunehmender Energie in den einzelnen Orbitalen angeordnet. Energetisch gleichwertige Orbitale, z. B. die fünf *d*-Orbitale eines Hauptenergieniveaus, werden zunächst nacheinander mit fünf Elektronen paralleler Spinorientierung besetzt. Die vollständige Besetzung der *d*-Orbitale erfolgt danach durch fünf weitere Elektronen mit antiparalleler Spinorientierung. Das Aufbauprinzip gibt an, daß unter Berücksichtigung energetischer Gesichtspunkte und der Spinorientierung die Orbitale von Elektronen besetzt werden. ③ (↗ S. 99)

### Elektronenkonfiguration in den Atomen der Nebengruppenelemente

Die Orbitale der Atome der ersten achtzehn Elemente werden regelmäßig mit Elektronen besetzt. Aus dem Energieniveauschema ist ersichtlich, daß die energetische Reihenfolge der Orbitale der jeweiligen Schalen folgender Anordnung unterliegt: Die *d*-Orbitale einer Schale sind energiereicher als ihre *p*-Orbitale und diese wiederum energiereicher als die *s*-Orbitale. ④ (↗ S. 99)
In den Atomen von Kalium und Kalzium ist aus diesem Grund zunächst das 4*s*-Orbital mit einem Elektron bzw. mit zwei Elektronen besetzt. Innerhalb der Periode werden dann erst die 3*d*-Orbitale der M-Schale bei den Atomen der Elemente Skandium bis Zink von zehn *d*-Elektronen besetzt (Tab. 20). Die gleiche Betrachtung ist für die 4*d*-Elemente möglich. Diese Elemente, die zunächst eine innere Schale mit Elektronen auffüllen, gehören zu den Nebengruppenelementen. ⑤ (↗ S. 99)

▶ **Die Atome der Nebengruppenelemente besitzen nach dem Aufbauprinzip auf der äußeren Schale zwei *s*-Elektronen. Die Atome unterscheiden sich in der Besetzung der *d*- beziehungsweise *f*-Orbitale der nächstinneren Schalen.**

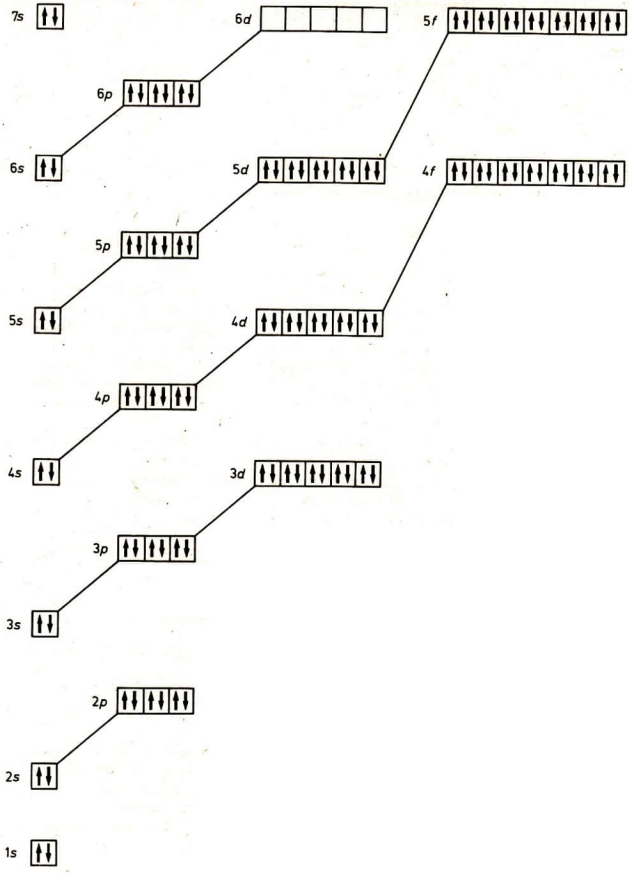



Abb. 43
**Für die Besetzung der Orbitale mit Elektronen ist die Reihenfolge der Energieniveaus im Energieniveauschema entscheidend.**

① Geben Sie die maximale Aufnahmefähigkeit für Elektronen der L- und N-Schale an! Wieviel Elektronen besitzen die Atome von Silizium, Kalzium und Kupfer?

② Wie groß ist die maximale Anzahl der Elektronen, die von den *s*-, *p*-, *d*- beziehungsweise *f*-Orbitalen unabhängig von der Schalennummer aufgenommen werden können?

③ Formulieren Sie die Besetzung der Orbitale unter Angabe der Spinorientierung für die Atome der Elemente Kohlenstoff, Stickstoff, Fluor, Aluminium und Schwefel!

④ Welche einfache Symbolisierung der Elektronenkonfiguration gilt für die Atome der Elemente mit den Kernladungszahlen 11 bis 18?

⑤ Symbolisieren Sie die Elektronenkonfiguration der Atome in den Elementen Zirkon, Silber und Kadmium unter Berücksichtigung der Spinorientierung!

Tabelle 20 Elektronenkonfiguration der Atome einiger Elemente

| Element-symbol | K | L | | M | | | N |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 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** | $1s^2$ | $2s^2$ | $2p^6$ | $3s^2$ | $3p^6$ | ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ | ↑↓ |

### Arten von Nebengruppenelementen

Es gibt im Periodensystem der Elemente 60 Nebengruppenelemente. Sie werden nach der Art der Elektronenkonfiguration der Atome unterteilt: Übergangselemente oder Elemente des *d*-Blocks, Lanthanidenelemente, Aktinidenelemente. Die Unterschiede zwischen den drei Arten von Nebengruppenelementen beruhen auf der Struktur der Orbitale in den Atomen. Die Aufenthaltsräume der *p*-, *d*- und *f*-Elektronen bestimmen die komplizierte Gestalt der zugehörigen Orbitale. ① ② ③

Die Atome der **Übergangselemente** besitzen 3*d*-, 4*d*- und 5*d*-Orbitale, die teilweise mit Elektronen besetzt sind. Die *d*-Orbitale haben deutlich ausgedehnte Bereiche der Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Elektronen. Dadurch werden die Eigenschaften dieser Elemente besonders von *d*-Elektronen in den Atomen bestimmt.

Die 4*f*-Orbitale der **Lanthanide** sind dagegen tief in die Atomhülle eingebettet und dadurch nach außen abgeschirmt. Die Elektronen in den 4*f*-Orbitalen bestimmen deshalb die chemischen Eigenschaften der Lanthanide nicht. Dafür sind vielmehr die *s*- und *p*-Elektronen entscheidend. Die Lanthanide zeigen nur geringe Unterschiede in ihren chemischen Eigenschaften.

Die Eigenschaften der **Aktinide** liegen zwischen diesen beiden Arten von Nebengruppenelementen. Die 5*f*-Orbitale sind nicht so gut abgeschirmt wie die 4*f*-Orbitale.

### Stabilität von halbbesetzten und vollbesetzten Orbitalen

In den Atomen einiger Nebengruppenelemente ist die Elektronenkonfiguration der Atome nicht allein nach dem Aufbauprinzip aus dem Energieniveauschema ersichtlich. Das Aufbauprinzip wird gelegentlich durch die besondere Stabilität von Konfigurationen durchbrochen, bei denen die *d*- oder *f*-Orbitale entweder besetzt oder halbbesetzt sind. Beispiele dafür sind die anomalen Elektronenkonfigurationen der Chrom- und Kupferatome (Tab. 21). Ein Elektron vom s-Orbital der N-Schale besetzt das *d*-Orbital der M-Schale. Dadurch enthält das Chromatom fünf Elektronen in den 3*d*-Orbitalen. Die Elektronen besitzen parallele Spinorientierung und ergeben für das *d*-Orbital eine halbbesetzte energiearme stabile Elektronenkonfiguration. Auch das Manganatom weist eine stabile Konfiguration auf. In der anderen stabilen Konfiguration sind die *d*-Orbitale mit zehn Elektronen antiparalleler Spinorientierung voll besetzt.

Tabelle 21 Elektronenkonfiguration der Atome einiger Nebengruppenelemente

| Elementsymbol | Elektronenkonfiguration im Grundzustand nach dem Aufbauprinzip | wahre, stabilste Elektronenkonfiguration |
|---|---|---|
| **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** | $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2$ | $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2$ |

▶ **Atome oder Ionen mit halb- oder vollbesetzten *d*-Orbitalen oder *f*-Orbitalen sind gegenüber Atomen oder Ionen mit anderen Elektronenkonfigurationen energetisch bevorzugt.**

① Zeichnen Sie entsprechend dem Aufbauprinzip das Energieniveauschema für die Atome des Elements Europium!

② Welche Gestalt haben *s*- und *p*-Orbitale?

③ Wie werden die Aufenthaltsräume für Elektronen beschrieben?

④ Symbolisieren Sie die Elektronenkonfiguration folgender Ionen: $Cu^{+}$, $Cu^{2+}$, $Mn^{2+}$!

⑤ Ermitteln Sie die Oxydationszahlen des Schwefels in Schwefelwasserstoff, Schwefeldioxid und Schwefeltrioxid!

⑥ Schreiben Sie die Elektronenkonfiguration des Schwefels in seinen verschiedenen Oxydationszahlen nach dem Energieniveauschema unter Berücksichtigung der Spinorientierung auf!

⑦ Wie unterscheiden sich die Elemente der VIII. Hauptgruppe von denjenigen der I. Hauptgruppe?

⑧ Erläutern Sie an Zeichnungen die Ionenbildung unter Berücksichtigung der Radien bei folgenden Elementen: Natrium, Kalium, Bor, Aluminium, Fluor und Chlor!

⑨ Warum ändern sich die Radien der Atome und Ionen der Elemente Natrium, Kalium, Bor, Aluminium, Fluor und Chlor?

## Eigenschaften und Stellung der Nebengruppenelemente im Periodensystem der Elemente 35

### Valenzelektronen

Die chemischen Eigenschaften der Hauptgruppenelemente werden von den *s*- oder *p*-Außenelektronen in den Atomen bestimmt. Die Elemente einer Nebengruppe sind ebenfalls durch eine gleiche Anzahl von Valenzelektronen in den Atomen charakterisiert. Die maximale Valenzelektronenanzahl entspricht in vielen Fällen der Gruppennummer im Periodensystem der Elemente. Der Unterschied im Energieniveau zwischen dem äußeren *s*-Orbital und dem *d*-Orbital der nächstinneren Schale ist gering. Deshalb wirken die Elektronen beider Schalen als Valenzelektronen. Die *d*-Elektronen können einzeln abgegeben werden. Dadurch tritt bei den Elementen der Nebengruppen eine Vielzahl von verschiedenen Oxydationsstufen auf. ④ ⑤
Da sich einige Valenzelektronen auf den nächstinneren Schalen der Atome befinden, sind die Unterschiede in den chemischen Eigenschaften der Nebengruppenelemente weniger ausgeprägt als bei den Hauptgruppenelementen. ⑥

▶ **Die Valenzelektronen der Nebengruppenelemente sind *s*-, *d*- und *f*-Elektronen. Sie können einzeln abgegeben werden.**

### Eigenschaften

Bedingt durch die Elektronenkonfiguration der Atome besitzen die Nebengruppenelemente im Gegensatz zu den Hauptgruppenelementen viele Gemeinsamkeiten. Sie haben unabhängig von ihrer Stellung im Periodensystem der Elemente folgende gemeinsame Eigenschaften: ⑦ ⑧ ⑨

Sie sind sämtlich Metalle.
Viele Metalle sind hart, hochschmelzend und hochsiedend. Viele haben eine hohe Dichte, leiten die Wärme und den elektrischen Strom gut.
Sie bilden untereinander und mit anderen Metallen Legierungen. Durch Abgabe der zwei s-Außenelektronen und der zusätzlichen Elektronen aus den darunterliegenden Schalen entstehen Metall-Ionen mit den Oxydationszahlen + 2 bis + 7. Übergänge zwischen den einzelnen Oxydationszahlen sind leicht möglich. ① ② ③
Wegen des leichten Wertigkeitswechsels werden sie bevorzugt als Katalysatoren benutzt. ④
Viele Metalle geben so leicht Elektronen ab, daß sie sich in nichtoxydierenden Säuren lösen. ⑤

### Vergleichende Betrachtung von Haupt- und Nebengruppenelementen

Jeder Hauptgruppe wird eine Nebengruppe zugeordnet. Zur I. Nebengruppe gehören die Elemente Kupfer, Silber und Gold. Tabelle 22 enthält einige Eigenschaften dieser Elemente. Die Zuordnung dieser Elemente zur I. Nebengruppe ist durch die Ausnahmen im Bau der Atomhülle bedingt (↗ S. 100). Die Atome dieser Elemente besitzen dadurch ein Valenzelektron. Die Elemente sind einwertig wie die Alkalimetalle. Vielfach werden aber auch ein Elektron beziehungsweise zwei Elektronen aus der nächstniedrigen Schale abgegeben. Kupfer kann daher zweiwertig und Gold sogar dreiwertig auftreten. Die Oxydationsstufe + 3 ist beim Gold die beständigste.

Tabelle 22 Eigenschaften der Elemente der I. Nebengruppe

| Eigenschaft | Kupfer | Silber | Gold |
|---|---|---|---|
| Ordnungszahl | 29 | 47 | 79 |
| relative Atommasse | 63,54 | 107,87 | 196,97 |
| Dichte in $g \cdot cm^{-3}$ | 8,92 | 10,50 | 19,30 |
| Schmelztemperatur in °C | 1 083 | 960,5 | 1 063 |
| Siedetemperatur in °C | 2 550 | 2 200 | 2 700 |
| stöchiometrische Wertigkeit | I, II, (III) | I, (II) | I, III |
| Farbe des Elements | rot | weiß | gelb |
| spezifische elektrische Leitfähigkeit bei 18 °C in $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ | 58,1 | 61,0 | 41,3 |
| Wärmeleitfähigkeit bei 18 °C in $cal \cdot cm^{-1} \cdot s^{-1} \cdot grd^{-1}$ | 0,989 | 1,006 | 0,700 |

▶ **Im Gegensatz zu den Hauptgruppenelementen nimmt innerhalb einer Nebengruppe die Stabilität der höheren Oxydationsstufen zu.**

Ein weiterer Unterschied zwischen den Elementen der Kupfergruppe und den Alkalimetallen besteht in ihrer Reaktionsfähigkeit. Der Einfluß des Atomradius auf die Ablösbarkeit der Außenelektronen ist beträchtlich. Der kleinere Atom- und Ionenradius der Nebengruppenelemente gegenüber den Hauptgruppenelementen wird durch die höhere Kernladungszahl und den Einbau von Elektronen in die inneren Schalen bedingt. Nach dem *Coulomb*schen Gesetz wird deshalb das Valenzelektron wegen des größeren

① Geben Sie an, wie sich die sauren und basischen Eigenschaften der Oxide und Hydroxide der Elemente der 3. Periode und in der IV. Hauptgruppe mit steigender Ordnungszahl ändern!

② Die stöchiometrische Wertigkeit der Elemente ist in folgenden Verbindungen zu ermitteln: Chlormonoxid, Stickstoffmonoxid, Distickstoffmonoxid, Distickstoffpentoxid, Aluminiumoxid, Phosphorpentoxid, Natriumhydrid, Kalziumhydrid, Magnesiumhydrid, Methan, Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoff!

③ Welche charakteristischen Eigenschaften haben die Metalle?

④ Welche Verbindungen von Metallen werden als Katalysatoren in der chemischen Industrie verwendet?

⑤ Stellen Sie die Reaktionsgleichung für die Umsetzung von Zink mit Chlorwasserstoffsäure auf! Welchem Reaktionstyp der Chemie ist die Reaktion zuzuordnen?

⑥ Nennen Sie das *Coulomb*sche Gesetz!

Kernabstandes beim Kalium leichter als beim Kupfer abgelöst. Die Standardpotentiale von Kupfer, Silber und Gold (Tab. 23) sind positiv (↗ S. 79). ⑥

Tabelle 23 Vergleichende Betrachtung einiger Eigenschaften der Elemente der I. Hauptgruppe und der I. Nebengruppe

| **Hauptgruppenelement** | **Kalium** | **Rubidium** | **Zäsium** |
|---|---|---|---|
| scheinbarer Atomradius in nm | 0,233 | 0,243 | 0,262 |
| Kernladungszahl | 19 | 37 | 55 |
| Standardpotential $Me/Me^+$ bei 25 °C in V | — 2,925 | — 2,93 | — 2,952 |
| **Nebengruppenelement** | **Kupfer** | **Silber** | **Gold** |
| scheinbarer Atomradius in nm | 0,128 | 0,144 | 0,1446 |
| Kernladungszahl | 29 | 47 | 79 |
| Standardpotential $Me/Me^+$ bei 25 °C in V | + 0,51 | + 0,799 | + 1,68 |

Die Stärke des elektrischen Feldes der viel kleineren Ionen der Nebengruppenelemente ist größer als die der Alkalimetall-Ionen. Die Nebengruppenelemente sind deshalb typische Komplexbildner (↗ S. 117).
Die Elemente derKupfergruppe sind Schwermetalle. Ihre Dichte steigt mit der Ordnungszahl (↗ Tab. 22). Wegen des kleineren Radius der Metall-Ionen sind die Metallatome beziehungsweise deren Ionen dichter als bei den Alkalimetallen gepackt. Diese Feststellung gilt auch für viele andere Nebengruppenelemente.

▶ **Viele Unterschiede zwischen den Eigenschaften der betreffenden Hauptgruppenelemente und Nebengruppenelemente erklären sich aus dem relativ kleinen Atomradius und der hohen Kernladungszahl der Nebengruppenelemente.**

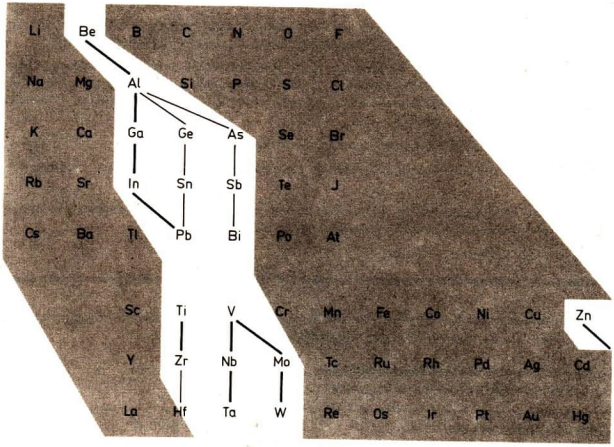



Abb. 44 Die Oxide der Elemente im hellen Feld sind amphoter. Durch die stark ausgezogene Linie werden die Elemente miteinander verbunden, die mit höherer Oxydationszahl amphotere Oxide bilden. Die dünne Linie ist zwischen solchen Elementen gezogen worden, die in niedriger Oxydationszahl amphoter sind.

Neben der Ähnlichkeit von Haupt- und Nebengruppenelementen hinsichtlich bevorzugter Wertigkeiten reagieren auch viele Verbindungen dieser Elemente ähnlich. Die basischen Eigenschaften der Elemente nehmen in den Nebengruppen von links nach rechts ab, allerdings wesentlich schwächer als bei den Hauptgruppenelementen. In der Abbildung 44 sind die Elemente, die amphotere Oxide bilden, angegeben. Die Oxide der links von den Linien stehenden Elemente reagieren in Wasser basisch, die rechts stehenden dagegen sauer. Das bedeutet, daß die Mehrzahl der Nebengruppenelemente saure Oxide bildet. Zu den Säureanhydriden gehören von den Oxiden der Nebengruppenelemente Mangan(VII)-oxid, Chrom(VI)-oxid und Vanadin(V)-oxid.
Die Oxide aller Nebengruppenelemente, die sich von den höheren positiven Oxydationszahlen ableiten, reagieren sauer. Die Oxide der Elemente mit niedrigeren Oxydationszahlen reagieren dagegen basisch. Wie aus der Abbildung 45 zu entnehmen ist, existiert bei den Nebengruppenelementen ebenfalls eine Linie, die sich auf den Wechsel der basischen und sauren Eigenschaften der Elemente bei verschiedenen Oxydationszahlen bezieht. So ist in den Mangan(II)-Verbindungen das Mangan als Kation vorhanden, im Permanganat ist Mangan als Bestandteil des Anions enthalten.

▶ **Die chemischen Eigenschaften ändern sich bei den Nebengruppenelementen sowohl innerhalb der Periode als auch innerhalb der Gruppe wesentlich schwächer als bei den Hauptgruppenelementen.**

① Formulieren Sie mit Hilfe des erweiterten Redoxbegriffes die Oxydation der Elemente Natrium, Kalzium und Aluminium zu den entsprechenden Ionen!

② Formulieren Sie die Reduktion für die Elemente Stickstoff, Phosphor und Chlor zu den betreffenden Ionen!

③ Bestimmen Sie die Oxydationszahlen der jeweiligen Elemente in folgenden Verbindungen: Mangan(IV)-oxid, Kaliumpermanganat, Kaliummanganat, Mangan(II)-sulfat, Chlorwasserstoff, Schwefelsäure und Ammoniak!

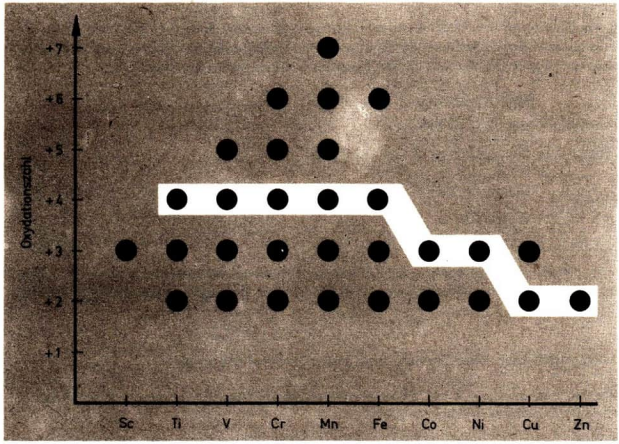



Abb. 45 Die Oxide der Nebengruppenelemente oberhalb der weißen Linie reagieren sauer. Von den niedrigen Oxydationszahlen der Nebengruppenelemente ergeben sich basische Oxide.

## Redoxreaktionen 36

### Erweiterter Redoxbegriff

Merkmal vieler **Redoxreaktionen** ist die Elektronenübertragung. ① ②
Zur Erleichterung der Formulierung von Redoxreaktionen wird die **Oxydationszahl** benutzt. Sie gibt an, welche Ladung ein Element in einer Verbindung trägt, wenn alle am Aufbau dieser Verbindung beteiligten Elemente in Form ihrer Ionen vorliegen. Die Elemente selbst haben die Oxydationszahl $\pm$ 0. Bei einer Oxydation steigt die Oxydationszahl, während sie bei einer Reduktion sinkt. ③

## Korrespondierende Redoxpaare

Eine Oxydation ist immer mit einer Reduktion verbunden. Ein Oxydationsmittel (Ox) und das zugehörige Reduktionsmittel (Red) wird als **korrespondierendes Redoxpaar** bezeichnet.

▶ $Red \rightleftharpoons Ox + n\,e^-$

■ $Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2\,e^-$
$Cu \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2\,e^-$
$Mg \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2\,e^-$
$2\,J^- \rightleftharpoons J_2 + 2\,e^-$

Da die Elektronen 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:

▶
$$\begin{array}{rl} \mathbf{Red_1} \rightleftharpoons \mathbf{Ox_1} + n_1\,e^- & \mid \cdot n_2 \\ \mathbf{Ox_2} + n_2\,e^- \rightleftharpoons \mathbf{Red_2} & \mid \cdot n_1 \\ \hline \mathbf{n_2\,Red_1 + n_1\,Ox_2 \rightleftharpoons n_2\,Ox_1 + n_1\,Red_2} & \end{array}$$

■
$$\begin{array}{rl} Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2\,e^- & \\ Cu^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Cu & \\ \hline Zn + Cu^{2+} \rightleftharpoons Zn^{2+} + Cu & \end{array} \qquad \begin{array}{rl} Sn^{2+} \rightleftharpoons Sn^{4+} + 2\,e^- & \mid \cdot 1 \\ Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+} & \mid \cdot 2 \\ \hline Sn^{2+} + 2\,Fe^{3+} \rightleftharpoons Sn^{4+} + 2\,Fe^{2+} & \end{array}$$

Wenn bei einer Redoxreaktion eine Elektronenübertragung stattfindet, dann ist die Anzahl der abgegebenen Elektronen gleich der Anzahl der aufgenommenen Elektronen.
① ② ③

## Redoxreaktionen von Chrom- und Manganverbindungen

16 ▼ Auf einer Magnesiarinne wird Chrom(III)-oxid mit einem Gemisch von wasserfreiem Natriumkarbonat und Kaliumnitrat geschmolzen.

17 ▼ Verdünnte Kaliumjodidlösung wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und danach tropfenweise mit Kaliumdichromatlösung versetzt.

18 ▼ **Vorsicht!** Zu einer siedenden Kaliumchromatlösung ist verdünnte Schwefelsäure und dann etwas Methanol zuzugeben.

19 ▼ Kaliumpermanganatlösung wird tropfenweise zu schwefliger Säure, dann zu Natriumsulfitlösung gegeben. Prüfen Sie vorher die schweflige Säure und die Natriumsulfitlösung mit Lackmuspapier!

Bedingt durch den Aufbau der Atomhülle zeigen im allgemeinen die Nebengruppenelemente zwei typische Reaktionen:
die Redoxreaktionen, die Komplexbildungsreaktionen.
Chrom und Mangan können in ihren Verbindungen verschiedene Oxydationsstufen einnehmen (Abb. 46). Im Grundzustand haben die Atome der Elemente Chrom und Mangan folgende Elektronenkonfiguration:

Chrom: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^4\ 4s^2$
Mangan: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^5\ 4s^2$

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:

$H_2O + Zn \longrightarrow H_2 + ZnO$

$2\,HgO \longrightarrow 2\,Hg + O_2$

$2\,FeCl_3 + Fe \longrightarrow 3\,FeCl_2$

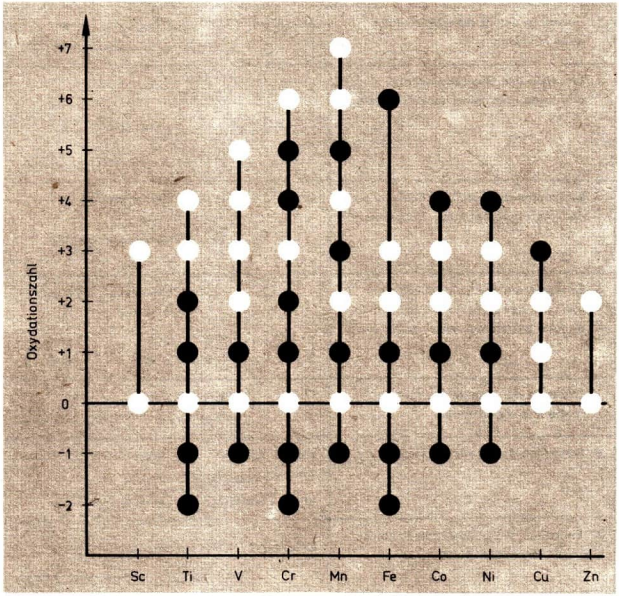



Abb. 46 In den Verbindungen von Nebengruppenelementen sind die Elemente in verschiedenen Oxydationszahlen enthalten. Die häufig vorkommenden Oxydationszahlen der Nebengruppenelemente sind durch weiße Punkte hervorgehoben.

Aus dem Grundzustand der Atome entstehen durch Abgabe der 3*d*-Elektronen Ionen mit unterschiedlicher Ladung. ①

In basischer Lösung oder in Schmelzen lassen sich Chrom(III)-Verbindungen leicht zu Chrom(VI)-Verbindungen oxydieren. Das entstehende Chrom(VI)-oxid $CrO_3$ ist ein Säureanhydrid. Es bildet daher bei Anwesenheit von Basen stabile Chromate (Experiment 16).

Das Aufstellen der Reaktionsgleichung mit den entsprechenden Faktoren wird erleichtert, wenn die korrespondierenden Redoxpaare gesondert dargestellt werden. Da die Anzahl der aufgenommenen und abgegebenen Elektronen der beiden kombinierten korrespondierenden Redoxpaare gleich sein muß, können aus der Veränderung der Oxydationszahlen die Faktoren der Reaktionsgleichung ermittelt werden. Eine Schrittfolge zum Aufstellen von Reaktionsgleichungen ist nachstehend angegeben.

| Teilschritt | ■ |
|---|---|
| 1. Aufstellen der Reaktionsgleichung ohne Faktoren | $x\ Cr_2O_3 + y\ KNO_3 + z\ Na_2CO_3 \longrightarrow k\ Na_2CrO_4 + n\ KNO_2 + m\ CO_2$ |
| 2. Ermitteln der Oxydationszahlen und Eintragen über den Elementsymbolen | $\overset{-2}{Cr_2O_3}:\overset{+3}{O}\quad Cr$<br>$\overset{+3}{x\ Cr_2O_3} + \overset{+5}{y\ KNO_3} + z\ Na_2CO_3 \longrightarrow \overset{+6}{k\ Na_2CrO_4} + \overset{+3}{n\ KNO_2} + m\ CO_2$ |
| 3. Bestimmen der Elektronendifferenzen der korrespondierenden Redoxpaare | Cr: $+3 \longrightarrow +6$ Elektronenabgabe $-3\,e^-$<br>N: $+5 \longrightarrow +3$ Elektronenaufnahme $+2\,e^-$ |
| 4. Ermitteln der Faktoren durch Vertauschen der Zahl für die Elektronenabgabe beziehungsweise -aufnahme | Elektronendifferenz — Faktor<br>Cr: $+3$ $+6$ $-3\,e^-$ $k = 2$<br>N: $+5$ $+3$ $+2\,e^-$ $y = 3$ |
| 5. Einsetzen der ermittelten Faktoren in die Redoxgleichung | $Cr_2O_3 + 3\ KNO_3 + z\ Na_2CO_3 \longrightarrow 2\ NaCrO_4 + 3\ KNO_2 + m\ CO_2$ |
| 6. Feststellen der restlichen Faktoren | rechts: $2\ CrO_4^{2-}$ links noch $2\ O^{2-}$-Ionen<br>$O^{2-}$ von $Na_2CO_3$ $z = 2$<br>links: $2\ Na_2CO_3$ $m = 2$ |
| 7. Eintragen der gefundenen Faktoren in die Redoxgleichung | $\overset{+3}{Cr_2O_3} + 3\ \overset{+5}{KNO_3} + 2\ Na_2CO_3 \longrightarrow \overset{+6}{2\ NaCrO_4} + \overset{+3}{3\ KNO_2} + 2\ CO_2$ |

Bei Chrom- und Manganverbindungen ist ein verhältnismäßig leichter Wechsel zwischen den Oxydationszahlen möglich. In sauren Lösungen sind die niedrigen Oxydations-

① Weshalb sind die Oxydationsstufen der Chrom(III)-, Chrom(VI)-, Mangan(II)- und Mangan(VII)-Verbindungen am stabilsten?

② Stellen Sie die Reaktionsgleichungen für die Redoxreaktionen mit Chrom- und Manganverbindungen auf! (↗ Experimente 17, 18 und 19, S. 106)

③ Stellen Sie die korrespondierenden Redoxpaare der Reaktionen für den Röstprozeß auf!

zahlen stabil, während in basischen Lösungen die höheren Oxydationszahlen bevorzugt werden (Experimente 17, 18 und 19, S. 106). ②
Permanganate und Chromate sind starke Oxydationsmittel, die auch in der Technik zur Herstellung verschiedener Farbstoffe Verwendung finden. Basische Schmelzen dienen zum Aufschluß des Chromeisensteins in der Technik. Auch für die Analyse von Chromverbindungen wird die Schmelze mit einem Gemisch von Natriumkarbonat und Kaliumnitrat herangezogen (Experiment 16, S. 106).

## Herstellung von Metallen 37

Von den 104 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 nichtmetallischer Werkstoffe ist ein technischer Fortschritt ohne den Einsatz metallischer Werkstoffe nicht denkbar.
Rohstoffe für die Metallherstellung sind die **Erze**. Sie bestehen häufig aus Oxiden oder Sulfiden. Erze werden im Bergbau gewonnen und müssen vor der Weiterverarbeitung oft aufbereitet werden. Zur Erzeugung der Metalle aus den aufbereiteten Erzen sind je nach Zusammensetzung der Erze 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. Beim Rösten kann Sulfat gebildet werden. Das Sulfat zerfällt bei hohen Temperaturen unter Bildung von Schwefeldioxid und Sauerstoff. Das Rösten entsprechender Metallsulfide erfolgt über folgende Reaktionen: ③

**Röstreaktion:**

$2\,MeS + 3\,O_2 \longrightarrow 2\,MeO + 2\,SO_2$

$MeS + 2\,O_2 \longrightarrow MeSO_4$

$2\,MeSO_4 \longrightarrow 2\,MeO + 2\,SO_2 + O_2$

**Röstreduktionsreaktion:**

$2\,MeO + MeS \longrightarrow 3\,Me + SO_2$

Bei der Röstreduktionsreaktion entsteht schon Rohmetall, das sowohl auf nassem Wege als auch auf trockenem 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 Dreh-

rohrofen findet neben der Oberflächenröstung auch eine Schweberöstung statt, und zwar durch den Fall des Erzes oder durch das Wenden im Drehrohrofen.
Aus oxidischen Erzen werden die Metalle durch den **Reduktionsprozeß** hergestellt. Dabei laufen Redoxreaktionen ab, bei denen Kohlenstoff und Kohlenmonoxid, die Katode und Metalle als Reduktionsmittel wirken. ①

▶ **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.**

### Erzeugung von Roheisen

Bei der Verhüttung von Eisenerzen werden oxidische Erze oder durch Röstreaktion von sulfidischen Erzen erhaltene Eisenoxide auf die erforderliche Korngröße gebracht und mit den Zuschlägen und Koks gemischt. Im Hochofen werden die Eisenoxide durch Kohlenmonoxid reduziert.

■ $Fe_2O_3 + 3\,CO \longrightarrow 2\,Fe + 3\,CO_2$

Koks verbrennt zu Kohlendioxid. Dabei wird die für den Reduktionsprozeß und das Schmelzen des Eisens notwendige Wärmeenergie frei. Kohlendioxid wird durch Kohlenstoff zum Reduktionsmittel Kohlenmonoxid reduziert.

$C + O_2 \longrightarrow CO_2$

$CO_2 + C \rightleftharpoons 2\,CO$

### Erzeugung 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 mit indirekter Beheizung 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.
Der VEB Bergbau- und Hüttenkombinat „Albert Funk" Freiberg stellt Feinzink auf nassem Wege her. Dabei wird das Zinkoxid aus den Röstöfen katodisch reduziert. ②
Zinkoxid wird 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

① Nennen Sie Beispiele für technische Redoxreaktionen, bei denen Kohlenstoff und Kohlenmonoxid als Reduktionsmittel genutzt werden!

② Welche Reaktionsprodukte bei der Zinkherstellung können zur Erzeugung von Schwefelsäure herangezogen werden?

③ Weshalb kann Eisen Antimon(III)- und Arsen(III)-Verbindungen reduzieren?

④ Warum fällt aus Eisen(III)-Salzlösungen nach Zugabe von Zinkoxid ein Niederschlag von Eisen(III)-hydroxid aus?

⑤ Stellen Sie die wichtigsten Verfahren der technischen Elektrochemie in einer Tabelle zusammen!

⑥ Geben Sie das Schema einer Schaltung von Anode und Katode bei der Kupferraffination an!

⑦ Wieviel Faraday werden benötigt, um 1 mol Kupfer aus einer Kupfer(II)-Salzlösung abzuscheiden?

⑧ Berechnen Sie die tägliche Kupferproduktion einer Elektrolysezelle, die mit 1000 A arbeitet! Die Stromausbeute der Zelle beträgt $\eta_S = 80\%$.

durch Zusatz von Zinkoxid als Eisen(III)-hydroxid ausgefällt. Mit Zinkstaub werden wegen der positiveren 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.
③ ④ ⑤

### Erzeugung 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 Metalls 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.** 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 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.**
Zur Reinigung wird Rohkupfer (wie auch Rohzink) häufig einer elektrolytischen Raffination unterworfen. Dabei wird das Metall entweder als lösliche Anode geschaltet oder als Elektrolytbad vorgelegt. In beiden Fällen scheidet sich das Metall an der Katode ab.
⑥ ⑦ ⑧

# Eigenschaften und Verwendung einiger Nebengruppenelemente 38

## Eigenschaften der Metalle

Die Gitterpunkte eines Metallgitters sind im unregelmäßigen Wechsel von Metall-Kationen und Metallatomen besetzt. Zwischen den Gitterpunkten sind freibewegliche Elektronen vorhanden. ① ② ③
Dieser Aufbau der Metalle verursacht besondere Eigenschaften:
großes Reflexionsvermögen,
gute Wärmeleitfähigkeit,
gute elektrische Leitfähigkeit,
gute Legierungsfähigkeit.

## Verwendung einiger Metalle der Nebengruppenelemente

20 ▼ 21 ▼ Im Reagenzglas werden Kupferspäne mit verdünnter Salpetersäure versetzt.

**Vorsicht!** In einer Apparatur nach Abbildung 47 werden im kleinen Becherglas einige Kupferspäne mit 3 ··· 4 ml konzentrierter Salpetersäure übergossen. Das große Becherglas ist sofort überzustülpen, damit giftige Gase nicht entweichen können.

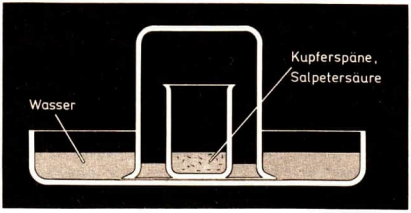



Abb. 47 Kupfer wird von konzentrierter Salpetersäure angegriffen.

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.
Kupfer ist weitgehend beständig gegen Chemikalieneinflüsse. 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 den Verunreinigungen abhängig. Deshalb stellt die Elektrotechnik sehr hohe Anforderungen an die Reinheit des Kupfers. Diese wird durch elektrolytische Raffination erreicht. Elektrische Fernleitungen, die früher aus Kupfer bestanden, werden heute zu 90% durch Aluminiumdrähte ersetzt. Durch Walzen oder Hämmern von Kupfer werden Kessel, Destillierapparate, Heiz- und Kühlschlangen, Dampfleitungsrohre und Apparate der Spiritus-, Bier-, Essig-, Fett- und Zuckerindustrie hergestellt. Dächer von Gebäuden sind vielfach mit Kupferblech belegt.

① Vergleichen Sie die verschiedenen Bindungsarten miteinander!

② Welche Unterschiede bestehen zwischen Ionengittern und Metallgittern?

③ 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 steigern 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.

▶ **Durch Legieren werden die Eigenschaften der Metalle beeinflußt. Die Bestandteile einer Legierung können dabei unverändert bleiben. Einige Legierungen bestehen aus intermetallischen Verbindungen und enthalten die Bestandteile in einem stöchiometrischen Verhältnis.**

Kupfer wird sehr häufig als Legierungsbestandteil benutzt. Seine Legierungen mit Zinn heißen **Bronzen,** mit Zink **Messinge** (Tab. 24). Das säurebeständige, feste und gut bearbeitbare Monelmetall wird besonders im chemischen Apparatebau benutzt.

Tabelle 24 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 (Kontakte) 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 |

Tabelle 25 Übersicht über nichtmetallische Austauschwerkstoffe

| nichtmetallischer Austauschwerkstoff | Herstellung | Verwendung | bisher benutzter metallischer Werkstoff |
|---|---|---|---|
| **Phenoplaste** | Polykondensationsprodukte aus Phenolen und Methanal mit anorganischen und organischen Füllstoffen | Elektroindustrie, Haushaltsgeräte; Temperaturbeständigkeit (schlag- und druckelastische Werkstoffe) | Leichtmetall |
| **Aminoplaste** | Polykondensationsprodukte aus Methanal und Harnstoff, Melamin, Dizyandiamid, bei 160 ··· 180 °C gehärtet unter Zusatz von Füllstoffen | Haushaltsgeräte (Geschirr, Dosen, Griffe, Knöpfe)<br><br>Zahnräder<br>Gleitlagerwerkstoffe | Verwendung von Leichtmetallen und Legierungen<br><br>Stahl<br>Zinn-, Blei- und Kupferlegierungen |
| **Epoxidharze** | Polykondensationsprodukte aus Phenolen und Epichlorhydrin gehärtet | Maschinenbau, als Lagermaterialien, Laufräder | Stahl |
| **ungesättigte Polyesterharze** | Polykondensation von zweiwertigen Alkoholen (z. B. Glykol) und Dikarbonsäuren (z. B. Maleinsäure), glasfaserverstärkt und mit Styrol gehärtet | Sturzhelme, Autokarosserien, Badewannen | Leichtmetalle, Stahl, emaillierte und verzinkte Eisengefäße |
| **Teflon** | Emulsionspolymerisation von Tetrafluoräthen<br>F F<br>\| \|<br>C═C zu<br>\| \|<br>F F<br>Polytetrafluoräthylen | Dichtungen aller Art, Stopfbuchsen, Ventile, Rohrleitungen, Reaktorbau; Beständigkeit gegen aggressive Chemikalien, hohe Temperaturbeständigkeit, Dauerbelastung 260 °C, sonst bis 325 °C | Kupfer<br><br>ersetzt viele metallische Werkstoffe |

① Vergleichen Sie die Ergebnisse der Experimente 20 und 21! Stellen Sie die Redoxgleichungen auf!

② Begründen Sie die korrosionsverhütende Wirkung von Zink!

③ Warum wirkt Zink als gutes Reduktionsmittel?

④ Erläutern Sie die Durchführung der Emulsionspolymerisation beziehungsweise Blockpolymerisation?

Infolge seiner Stellung in der Spannungsreihe reagiert Kupfer mit nichtoxydierenden Säuren bei Luftausschluß nicht (Experiment 20). 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 basischem Kupfer(II)-karbonat, die sogenannte Patina. Diese schützt das darunterliegende Metall infolge ihrer Porenarmut vor weiterer Zerstörung. Mit Äthansäure bilden sich in gleicher Weise basische Kupfer(II)-azetate (Grünspan). Mit oxydierenden Säuren (Salpetersäure, heißer konzentrierter Schwefelsäure) reagiert Kupfer (Experiment 21). ①

* Zink ist besonders als Überzugsmetall geeignet. Stahlbleche werden mit einem korrosionsverhütenden Zinküberzug versehen. Das Verzinken kann entweder galvanisch, durch Eintauchen in geschmolzenes Zink 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
Nickel, Chrom und Mangan werden als Legierungsmetalle bevorzugt verwendet. Durch die Zusätze von Nickel und Chrom zum Grundmetall lassen sich in den Legierungen höchste Korrosions- und Hitzebeständigkeit erreichen. Die im Flugzeug- und Industrie-Gasturbinenbau am häufigsten verwandten Turbinenwerkstoffe sind Nickel-Chromstähle.

▶ **Die Nebengruppenelemente Kupfer, Zink, Nickel, Chrom und Mangan werden hauptsächlich als Legierungsbestandteile verwendet.**

### Gegenüberstellung von metallischen und nichtmetallischen Werkstoffen

Die Erzvorkommen in der Deutschen Demokratischen Republik sind gering. Die Sowjetunion liefert der Deutschen Demokratischen Republik den größten Teil der bei uns verarbeiteten Roherze, z. B. das volkswirtschaftlich wichtige Eisenerz. In den bisher untersuchten Lagerstätten werden die Eisenerzvorkommen der Welt auf etwa 70 Milliarden t (Eisengehalt von 30 Milliarden t) geschätzt. Im Jahre 1962 wurden in der Welt 534 Millionen t Eisenerz gefördert und etwa 2,5 Millionen t Zink, einige tausend Tonnen Gold, Quecksilber, Kadmium und einige zehn Tonnen Platin. Aus diesen Größen ist ersichtlich, wie wichtig die Metalle für die Wirtschaft sind. Die Nichteisenmetalle sind für die Elektronik, Kerntechnik und Raumfahrt von besonderer Bedeutung.
Gegenwärtig werden immer mehr hochwertige nichtmetallische Austauschstoffe entwickelt, die die metallischen Werkstoffe ersetzen und ihnen in einigen Eigenschaften überlegen sind. Austauschwerkstoffe sind Phenoplaste, Aminoplaste, Epoxidharze, ungesättigte Polyesterharze und insbesondere Teflon (Tab. 25). ④

## Wiederholung und Übung 39

1. Geben Sie einen Überblick über die Elektronenkonfiguration in den Atomen der Nebengruppenelemente, und ordnen Sie die Nebengruppenelemente in das Periodensystem ein!
2. Zeichnen Sie das Energieniveauschema für die Atome folgender Elemente: Skandium, Chrom, Mangan und Zer! Welche Oxydationsstufen können diese Elemente einnehmen?
3. Erklären Sie die anomale Elektronenkonfiguration der Kupferatome!
4. Welche gemeinsamen Merkmale des Atombaus haben die Elemente der I. Hauptgruppe und der I. Nebengruppe?
5. Welche Unterschiede bestehen zwischen den Reaktionen der Elemente der I. Hauptgruppe und der I. Nebengruppe? Wodurch werden diese Unterschiede verursacht?
6. Alle Nebengruppenelemente sind Metalle. Welche Eigenschaften sind typisch für Metalle?
7. Stellen Sie in einem Schema die Abhängigkeit der basischen beziehungsweise sauren Eigenschaften der Oxide der Nebengruppenelemente in Abhängigkeit von der Ordnungszahl dar!
8. Bestimmen Sie aus dem Atombau des Mangans
   die Wertigkeit des Elements,
   die Zusammensetzung der verschiedenen Oxide und
   die Eigenschaften der Oxide in Abhängigkeit von der Oxydationszahl!
9. Wie verhalten sich die Atom- und Ionenradien der Haupt- und Nebengruppenelemente zueinander? Wie wirkt sich dieser Unterschied auf die Stellung der Nebengruppenelemente in der Spannungsreihe aus?
10. Warum wirkt Chromschwefelsäure reinigend? Geben Sie die Redoxgleichung für diesen Reinigungsvorgang an!
11. Stellen Sie die korrespondierenden Redoxpaare für die Reaktion von metallischem Kupfer mit konzentrierter Schwefelsäure auf, und formulieren Sie den Redoxvorgang!
12. Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen des Röstprozesses zur Darstellung von Metallen unter Benutzung der Oxydationszahlen und der entsprechenden korrespondierenden Redoxpaare!
13. Begründen Sie die besonderen Eigenschaften der Metalle!
14. Weshalb können viele Metalle in beliebigen Massenverhältnissen Legierungen bilden?
15. Legen Sie einen Streifen blanken Kupferblechs in Essigwasser, Fruchtsaft, Bier oder Wein, und erläutern Sie die beobachteten Veränderungen!
16. Warum sind Kupferniete zum Befestigen von Bremsbelägen sehr geeignet?
17. Geben Sie die Zusammensetzung von Messing an! Nennen Sie Anwendungsgebiete!
18. Welches sind die monomeren Ausgangsstoffe für die Darstellung häufig gebrauchter Plastwerkstoffe?

# Komplexverbindungen

## Darstellung von Komplexverbindungen 40

22 ▼ Kupfer(II)-sulfatlösung wird mit verdünnter Kaliumhydroxidlösung versetzt. Der gebildete Niederschlag ist durch Filtrieren abzutrennen. Zu einem Teil des Niederschlages wird Ammoniaklösung zugesetzt.

23 ▼ Zu Kupfer(II)-sulfatlösung wird Ammoniaklösung gegeben, bis der anfänglich auftretende Niederschlag verschwindet.

24 ▼ Eine aus Kupfer(II)-sulfatlösung und Ammoniaklösung entstehende tiefblaue Lösung wird mit verdünnter Kaliumhydroxidlösung versetzt.

25 ▼ 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.

26 ▼ Die Lösungen von Silberchlorid in Ammoniak- beziehungsweise Thiosulfatlösung werden mit der Lösung eines Chlorids versetzt.

Bei den Reaktionen von Kupfer(II)-salzlösungen mit verdünnter Alkalimetallhydroxidlösung entsteht schwerlösliches Kupfer(II)-hydroxid. Bei Zusatz von Ammoniak löst sich der Niederschlag mit tiefblauer Farbe (Experimente 22 und 23).
Hydroxid-Ionen fällen aus der tiefblauen Lösung kein Kupfer(II)-hydroxid (Experiment 24).
Ein Niederschlag von Silberchlorid löst sich bei Zusatz von Ammoniak- oder von Thiosulfatlösung. Es entsteht eine farblose Lösung (Experiment 25). Der weitere Zusatz von Chlorid zu dieser Silbersalzlösung gibt keine Fällung von Silberchlorid mehr (Experiment 26).
Diese Lösungen von Kupfer- und Silbersalzen reagieren nicht mehr wie normale Schwermetallsalz-Lösungen. Das kann nur dadurch erklärt werden, daß Stoffe mit abweichenden Eigenschaften entstanden sind. Solche Reaktionen treten auch bei anderen Metallsalzlösungen auf. Sie werden als **Komplexbildung** bezeichnet. Die Komplexbildung zeigt, daß Quantitätsänderungen zu einem Umschlag der Qualität führen können.

▶ **Metallsalzlösungen können mit verschiedenen Stoffen unter Bildung von Verbindungen höherer Art reagieren, die als Komplexverbindungen bezeichnet werden.**

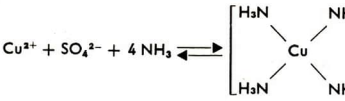
Die Änderung der Eigenschaften wäßriger Schwermetallsalzlösungen bei der Komplexbildung kann in der analytischen Chemie zum Identifizieren einzelner Stoffe benutzt

werden. So dient zum Beispiel die tiefblaue Farbe von Kupferkomplexen zum Nachweis von Kupfer-Ionen in Verbindungen, die Auflösung von Silberchlorid durch Ammoniak- oder Thiosulfatlösung als Nachweis für Silber-Ionen beziehungsweise Chlorid-Ionen in Verbindungen. ① ② ③ ④

## Bestandteile von Komplexverbindungen 41

Ein **Komplex** besteht aus dem **Zentral-Ion** und den **Liganden.**

Bei der Reaktion von Kupfer(II)-sulfat mit Ammoniak entsteht eine tiefblaue Kupferkomplexverbindung (Abb. 48):



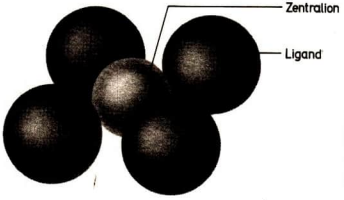




Abb. 48
Im Kupfertetramminkomplex ist das Kupfer-Ion von vier Ammoniakmolekülen umgeben.

Aus Silber-Ionen und Thiosulfat-Ionen entsteht ein Silberkomplex mit Thiosulfat-Liganden: ⑤

$[O_3S_2—Ag—S_2O_3]^{3-}$

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 erhöhter negativer Ladung (bei Anionen-Liganden).

| komplexe Kationen | komplexe Anionen |
|---|---|
| $[Ag(NH_3)_2]^+$ | $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ |
| $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ | $[Al(OH)_4]^-$ |

Es gibt auch Komplexe, in denen die Ladungen des Zentral-Ions und die der Liganden einander gleich sind, so daß neutrale Komplexe entstehen.
Die Anzahl der Liganden, die einem Zentral-Ion zugeordnet sind, wird durch die **Koordinationszahl** angegeben. Sie ist von der Größe der Zentral-Ionen und der Liganden sowie von der Elektronenanordnung in den Zentral-Ionen abhängig. Sie ist daher bei verschiedenen Zentral-Ionen unterschiedlich. Ein Zentral-Ion kann bei ver-

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 Gleichgewichte zwischen den einzelnen Stoffen!

③ Stellen Sie die Reaktionsgleichung in Ionenschreibweise für die Reaktion zwischen Silbernitrat und Kaliumchlorid auf!

④ Informieren Sie sich über das Löslichkeitsprodukt von Silberchlorid (↗ S. 66)!

⑤ Stellen Sie die Reaktionsgleichung für die Bildung des Silberkomplex-Ions auf!

⑥ Nennen Sie Koordinationszahlen von Zentral-Ionen in den Ihnen bekannten Komplexen!

⑦ Stellen Sie die Reaktionsgleichung für die Bildung von Silberkomplexverbindungen mit Thiosulfat und mit Ammoniak unter Berücksichtigung der Gegen-Ionen auf!

schiedenen Liganden unterschiedliche Koordinationszahlen besitzen. Besonders häufig sind die Koordinationszahlen 2, 4 und 6. ⑥

▶ **Komplexe bestehen aus Zentral-Ionen und Liganden. Die Anzahl der Liganden wird als Koordinationszahl bezeichnet.**

Es gibt komplexe Anionen, komplexe Kationen und elektrisch neutrale Komplexe. Komplex-Ionen bilden gemeinsam mit den dazugehörigen Gegen-Ionen die **Komplexverbindungen.** ⑦

■ $Cu^{2+} + SO_4^{2-} + 4\ NH_3 \rightleftarrows \underset{\text{Komplex-Ion}}{[Cu(NH_3)_4]^{2+}} + \underset{\text{Gegen-Ion}}{SO_4^{2-}}$

## Nomenklatur von Komplexverbindungen 42

Die Komplexe bedingen besondere Eigenschaften der Komplexverbindungen. Deshalb werden sie in der Formel der Komplexverbindungen hervorgehoben. Komplexe sind in der Formel stets durch eckige Klammern begrenzt.
Die Namen der Komplexverbindungen sind aus dem Namen des Komplex-Ions und dem Namen des Gegen-Ions zusammengesetzt. In den Namen der Komplexverbindungen wird zuerst der Name des Kations, dann der Name des Anions genannt. Die Komplex-Ionen können Kationen oder Anionen sein.
Die **Namen der Komplex-Ionen** werden aus mehreren Bestandteilen gebildet:
Zuerst wird die *Anzahl der Liganden* in griechischen Zahlwörtern (di, tri, tetra usw.) angegeben. Dann folgt der *Name der Liganden*. Die Namen anionischer Liganden erhalten die Endung **-o**. Neutral-Liganden haben keine festgelegte Endung.

| anionische Liganden | Neutral-Liganden |
|---|---|
| $OH^-$ hydroxo | $H_2O$ aquo |
| $S_2O_3^{2-}$ thiosulfato | $NH_3$ ammin |

Der dritte Bestandteil ist der *Name des Zentral-Ions*. Er wird bei komplexen 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 Oxydationsstufen möglich sind.
Zur Verbesserung der Übersicht werden gelegentlich zwischen unterschiedlichen Bestandteilen der Namen von Komplexverbindungen Bindestriche beziehungsweise runde Klammern gesetzt.

■ Komplexverbindung mit komplexem Kation: $[Cu(NH_3)_4]SO_4$

| Komplex-Ion | | | | Gegen-Ion |
|---|---|---|---|---|
| Anzahl der Liganden | Name des Liganden | Name des Zentral-Ions | Oxydations-zahl des Zentral-Ions | Name des Gegen-Ions |
| Tetr | ammin | kupfer | (II) | sulfat |
| **Tetramminkupfer(II)-sulfat** | | | | |

■ Komplexverbindung mit komplexem Anion: $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$

| Gegen-Ion | Komplex-Ion | | | |
|---|---|---|---|---|
| Name des Gegen-Ions | Anzahl der Liganden | Name des Liganden | Name des Zentral-Ions | Oxydations-zahl des Zentral-Ions |
| Natrium | di | thiosulfato | argentat | (I) |
| **Natrium-di(thiosulfato)argentat (I)** | | | | |

Die entsprechenden Komplex-Ionen $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ und $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ erhalten die Bezeichnung Tetramminkupfer(II)-Komplex beziehungsweise Di(thiosulfato)argentat(I)-Komplex. ① ② ③ ④ ⑤

## Chemische Bindung und Struktur bei Komplexverbindungen 43

Die Deutung der Struktur und der chemischen Bindung in Komplexverbindungen 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 Vor-

① Wie lauten die Namen der Komplexverbindungen mit den Formeln $[Ag(NH_3)_2]Cl$ und $[Cu(H_2O)_6]SO_4$?

② Nennen Sie die Formel von Kaliumhexazyanoferrat(II)!

③ Welche Formel hat Tetramminzinkchlorid?

④ Wie bezeichnen Sie den Komplex $[Al(OH)_4]^-$?

⑤ Formulieren Sie Reaktionsgleichungen für die Reaktion von Alkalihydroxid mit Aluminiumhydroxid! Welches Grundprinzip der Dialektik wird bei diesen Reaktionen besonders deutlich?

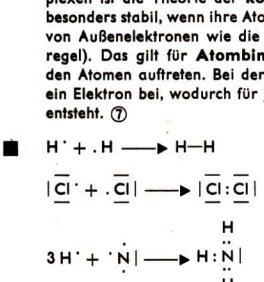
⑥ Erläutern Sie den Nutzen von Modellen im Erkenntnisprozeß!

⑦ Informieren Sie sich über Möglichkeiten der chemischen Bindung!

dergrund der Untersuchungen. Gegenwärtig sind die physikalisch-chemischen Verfahren zur Strukturbestimmung, insbesondere die Spektroskopie, entscheidend für den Fortschritt in der Theorie der Bindungsverhältnisse von Komplexen. Die komplizierte Zusammensetzung der Komplexe, noch mehr aber physikalisch-chemische Besonderheiten der Komplexverbindungen müssen von einer umfassenden Theorie der Bindungsverhältnisse gedeutet werden. Eine solche Theorie steht zur Zeit noch nicht zur Verfügung, 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

### Die koordinative Bindung

Eine einfache Möglichkeit zur Veranschaulichung der chemischen Bindung in Komplexen ist die Theorie der **koordinativen Bindung.** Chemische Verbindungen sind besonders stabil, wenn ihre Atome als Folge der chemischen Bindung die gleiche Anzahl von Außenelektronen wie die Atome des nächstliegenden Edelgases besitzen (Oktettregel). Das gilt für **Atombindungen**, bei denen gemeinsame Elektronen zwischen den Atomen auftreten. Bei der Ausbildung einer Atombindung steuern beide Atome je ein Elektron bei, wodurch für jede einzelne Bindung ein gemeinsames Elektronenpaar entsteht. ⑦

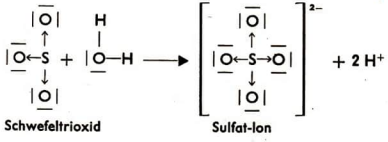


Die koordinative Bindung ist eine besondere Art der Atombindung. Das bindende Elektronenpaar wird bei der koordinativen Bindung von *einem* der reagierenden Teilchen geliefert. Das setzt voraus, daß das andere Teilchen eine Elektronenpaarlücke besitzt.

■ **Schwefeltrioxid ①**

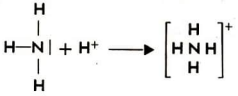


Aus physikalisch-chemischen Messungen geht hervor, daß sowohl im Schwefeltrioxidmolekül als auch im Sulfat-Ion der Abstand aller Sauerstoffatome vom Schwefelatom gleich ist und zwischen dem der Einfach- und der Doppelbindung liegt. Das wird durch die Schreibweise in der nachfolgenden Reaktionsgleichung veranschaulicht.



Schwefeltrioxid — Sulfat-Ion

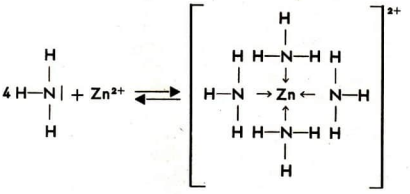
In der Strukturformel des Sulfat-Ions werden die Atombindungen nicht mehr als Einfach- oder Doppelbindungen festgelegt. Das Ion wird als Einheit betrachtet.
Auch das Ammonium-Ion ist eine komplexe Einheit.



Das Ammonium-Ion und das Sulfat-Ion sind einfache Komplexe, wobei als Zentralatome Nichtmetallatome auftreten. 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.

▶ **Komplexe im engeren Sinne bestehen aus Metall-Zentral-Ionen und ihren Liganden.**

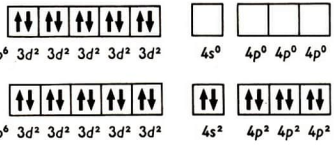
Das Modell der koordinativen Bindung bei Komplexverbindungen soll am Beispiel des Tetramminzink(II)-Ions erläutert werden.



① Beschreiben Sie das Modell der koordinativen Bindung am Beispiel der Schwefeltrioxidmoleküle!

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)

Das Ammoniakmolekül besitzt 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



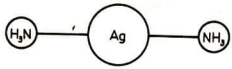

Die Gesamtladung des Komplex-Ions stimmt mit der Ladung des Zink-Ions überein, da das Ammoniakmolekül neutral ist.
Für die Komplexbildung ist die Ladung der Liganden ohne Bedeutung, entscheidend für die Bindung ist lediglich die Möglichkeit, Elektronenpaare zum Elektronensystem des Zentral-Ions beizusteuern.

▶ **Komplexe, in denen das Zentral-Ion 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. 100).

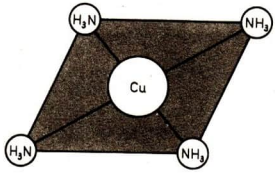
## * Die Valenz-Bindungs-Methode

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 des Bindungszustandes in Komplexen verschiedene theoretische Modelle entstanden. Eines dieser Modelle ist die von *Linus Pauling* (Abb. 49) entwickelte Valenz-Bindungs-Methode.
Nach der Valenz-Bindungs-Methode werden zwischen Zentral-Ion und Liganden eines Komplexes $\sigma$-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 Übergangsmetalle neben den s- und p-Orbi-



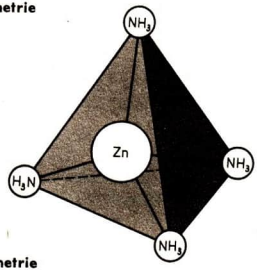

$[Ag(NH_3)_2]^+$
**lineare Symmetrie**

Koordinationszahl 2
*sp*-Hybridisierung



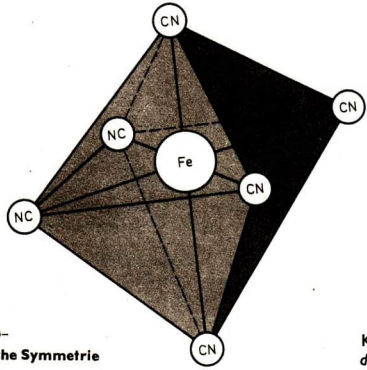

$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$
**quadratische Symmetrie**

Koordinationszahl 4
$dsp^2$-Hybridisierung




$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$
**tetraedrische Symmetrie**

Koordinationszahl 4
$sp^3$-Hybridisierung




$[Fe(CN)_6]^{4-}$
**oktaedrische Symmetrie**

Koordinationszahl 6
$d^2sp^3$-Hybridisierung

① Kennzeichnen Sie den Begriff „Orbital"!

② Erläutern Sie die Entstehung von Hybridorbitalen aus Atomorbitalen!

③ Beschreiben Sie den Bindungszustand in den Molekülen von Äthan und Äthen!

④ Kennzeichnen Sie an verschiedenen Beispielen die Unterschiede zwischen gesättigten und ungesättigten Verbindungen!



Abb. 49 *Linus Pauling* wurde 1901 in Portland (USA) geboren. Sein Buch „Die Natur der chemischen Bindung" (1939) gehört zu den bekanntesten Werken der Bindungstheorie. Im Jahre 1954 erhielt er den Nobelpreis für Chemie, 1958 den Friedensnobelpreis für seinen Kampf gegen die amerikanische Atomstrategie und für internationale Verständigung.

talen noch *d*-Orbitale an der Bindung beteiligt. Bei der Durchdringung der Orbitale des Zentral-Ions und der Liganden ergibt sich ein relativ großer Elektronenüberschuß zum Zentral-Ion. Er kann bei passender Symmetrie der Orbitale durch Elektronenrückgabe an freie Orbitale der Liganden ausgeglichen werden, wobei $\pi$-Bindungen entstehen. Diese $\pi$-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 Übersicht (↗ S. 124) die Komplexsymmetrie und die Hybridisierung angegeben.

Die berechneten Symmetrien werden bei verschiedenen Komplexen auch durch die Ergebnisse von Röntgen-Struktur-Analysen bestätigt.

Die Valenz-Bindungs-Methode ermöglicht die Deutung von Komplexstrukturen aus der Elektronenkonfiguration des Zentral-Ions. Auch einige physikalische Eigenschaften wie magnetische Momente 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.

### Ionen in wäßriger Lösung

Freie Ionen sind nur im Vakuum beständig. In wäßriger Lösung wird jedes Ion schon durch Anziehung auf Grund elektrischer Kraftwirkungen hydratisiert.
Hydratisierte Kationen sind Aquokomplexe. Die Beständigkeit dieser Komplexe ist sehr gering.
Die Aquokomplexe sind in Wasser vor allem durch den großen Überschuß an Liganden beständig. Bei Zusatz von Stoffen mit starken komplexbildenden Liganden werden die Wassermoleküle schrittweise durch andere Liganden verdrängt, wobei ein anderer Komplex entsteht. Wegen der geringen Beständigkeit der meisten Aquokomplexe ist es gerechtfertigt, bei Reaktionen von wäßrigen Salzlösungen die Anionen und Kationen nicht als Aquokomplexe anzugeben.
Durch den großen Überschuß an Wasser-Liganden in wäßriger Lösung wirkt sich die Konzentration des Wassers bei Reaktionen von hydratisierten Ionen im Zahlenwert der Gleichgewichtskonstanten des Massenwirkungsgesetzes nur geringfügig aus. Die Konzentration des Wassers kann daher als konstant betrachtet werden. Die Chemie der wäßrigen Salzlösungen ist somit ein Sonderfall der Chemie der Komplexsalzlösungen.
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 Unbeständigkeit der Aquokomplexe und aus dem Wasserüberschuß für die Lösung von Salzen ergeben.

### Anwendungen des Massenwirkungsgesetzes auf Lösungen von Komplexsalzen

Komplexsalze dissoziieren in freibewegliche Kationen und Anionen.

■ $[Cu(NH_3)_4]SO_4 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+} + SO_4^{2-}$

Für derartige Dissoziationsgleichgewichte gelten die gleichen Gesetzmäßigkeiten wie für Gleichgewichte anderer Salze (↗ S. 57 ff.).
Die Dissoziation des Komplexsalzes kann durch die Dissoziationskonstante erfaßt werden. ①

■ $$\frac{c_{[Cu(NH_3)_4]^{2+}} \cdot c_{SO_4^{2-}}}{c_{[Cu(NH_3)_4]SO_4}} = K_D$$

Die Komplex-Ionen selbst sind nicht unbegrenzt beständig. Die Liganden der Komplex-Ionen können schrittweise durch andere Liganden ersetzt werden. ② ③

■ 1. Schritt $[Ag(NH_3)_2]^+ + H_2O \rightleftharpoons [Ag(NH_3)H_2O]^+ + NH_3$
2. Schritt $[Ag(NH_3)H_2O]^+ + H_2O \rightleftharpoons [Ag(H_2O)_2]^+ + NH_3$

**Gesamtreaktion** $[Ag(NH_3)_2]^+ + 2\,H_2O \rightleftharpoons [Ag(H_2O)_2]^+ + 2\,NH_3$

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

① Erklären 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 den Diamminsilberkomplex 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 $K_{D_2} = 10^{-3,8}\ mol \cdot l^{-1}$ ist?

⑤ Formulieren Sie die Zerfallsreaktionen 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 werden $10^{-2}\ mol \cdot l^{-1}$ Ammoniak zugesetzt. Wie groß ist die Konzentration der restlichen Kupfer-Ionen, wenn die Komplexbildungskonstante des Tetramminkupferkomplexes $K_A = 10^{13,3}\ l^4 \cdot mol^{-4}$ ist (↗ Tabelle 26)?

$$\frac{c_{[Ag(NH_3)(H_2O)]^+} \cdot c_{NH_3}}{c_{[Ag(NH_3)_2]^+}} = K_{D\,1}$$

$$\frac{c_{[Ag(H_2O)_2]^+} \cdot c_{NH_3}}{c_{[Ag(NH_3)H_2O]^+}} = K_{D\,2}$$

$$\frac{c_{[Ag(H_2O)_2]^+} \cdot c^2_{NH_3}}{c_{[Ag(NH_3)_2]^+}} = K_D$$

Der reziproke Wert der Komplexzerfallskonstante $K_D$ ist die Komplexbildungskonstante $K_A$:

$$K_D = \frac{1}{K_A}$$

▶ **Das Massenwirkungsgesetz gilt auch für Dissoziationsgleichgewichte von Komplexverbindungen. Die Beständigkeit von Komplexen wird durch die Komplexzerfallskonstante $K_D$ beziehungsweise durch die Komplexbildungskonstante $K_A$ angegeben.**

Tabelle 26 Komplexbildungskonstanten verschiedener Komplexverbindungen

| Gleichgewichtsreaktion | Komplexbildungskonstante $K_A$ |
|---|---|
| $Ag^+ + 2\,S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons [Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ | $4 \cdot 10^{13} = 10^{13,6}\ l^2 \cdot mol^{-2}$ |
| $Ag^+ + 2\,NH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+$ | $1{,}3 \cdot 10^7 = 10^{7,1}\ l^2 \cdot mol^{-2}$ |
| $Cu^{2+} + 4\,NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+}$ | $2 \cdot 10^{13} = 10^{13,3}\ l^4 \cdot mol^{-4}$ |
| $Zn^{2+} + 4\,NH_3 \rightleftharpoons [Zn(NH_3)_4]^{2+}$ | $10^9 = 10^{9,0}\ l^4 \cdot mol^{-4}$ |

⑤ ⑥

Aus den Größen für die Komplexbildungskonstante und für das Löslichkeitsprodukt lassen sich die Reaktionsbedingungen für die Bildung von Fällungen und für die Auflösung von Niederschlägen ermitteln.
So wird eine Fällungsreaktion in Gegenwart eines starken Komplexbildners vielfach nicht stattfinden. 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. 117 und 131).

■ Es ist zu untersuchen, ob sich ein Niederschlag von Silberchlorid in Thiosulfat löst.

Löslichkeitsprodukt von Silberchlorid (↗ S. 66) $L = 10^{-10}\ \text{mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$

Komplexbildungskonstante von Di(thiosulfato)argentat-Ionen $K_A = 4 \cdot 10^{13}\ \text{l}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$

Zur Lösung der Aufgabe wird zunächst die Fällungsreaktion mit der Komplexbildungsreaktion kombiniert. Das Produkt aus der Komplexbildungskonstante $K_A$ und dem Löslichkeitsprodukt $L$ ergibt dann die Gleichgewichtskonstante für die gesamte Reaktion. ①

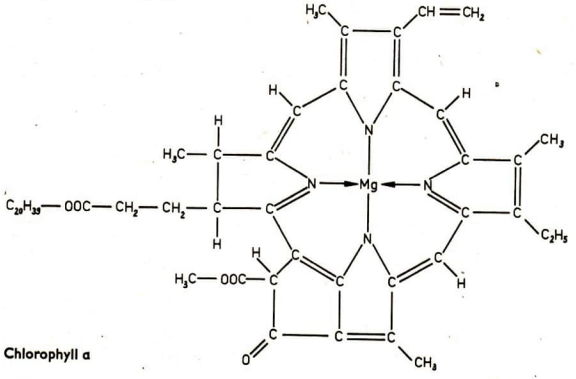
| | |
|---|---|
| $AgCl \rightleftarrows Ag^+ + Cl^-$ | $L = 10^{-10}\ \text{mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$ |
| $Ag^+ + 2\,S_2O_3^{2-} \rightleftarrows [Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ | $K_A = 10^{13,6}\ \text{l}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$ |
| $AgCl + 2\,S_2O_3^{2-} \rightleftarrows [Ag(S_2O_3)_2]^{3-} + Cl^-$ | $K = L \cdot K_A$ |
| | $K = 4 \cdot 10^3$ |

Die Größe der Gleichgewichtskonstanten $K$ zeigt an, daß sich Silberchlorid in Thiosulfat-Lösungen auflöst. ②

▶ **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 45

Komplexverbindungen sind in der lebenden Natur weit verbreitet. So ist ein Bestandteil des grünen Blattfarbstoffs, das **Chlorophyll a**, eine kompliziert gebaute Magnesiumkomplexverbindung: ③



Chlorophyll a

① 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!

② Berechnen Sie an Hand der Angaben aus Tabelle 26, inwieweit sich Silberchlorid und Silberjodid in Ammoniak lösen! Das Löslichkeitsprodukt von Silberjodid beträgt $K_L = 10^{-16}\ mol^2 \cdot l^{-2}$.

③ Welche Funktion hat das Chlorophyll für den Stoffwechsel der Pflanze?

④ Wie bezeichnet man Verbindungen, die aus einem Protein und einem biochemisch aktiven, peptidfremden Bestandteil zusammengesetzt sind?

⑤ Welche peptidfremden Bestandteile können an Proteine gebunden sein?

⑥ Stellen Sie eine Reaktionsgleichung für die Bildung von Natriumtetrahydroxoaluminat aus Bauxit auf!

Im roten Blutfarbstoff Hämoglobin sind ebenfalls Komplexverbindungen enthalten. Hämoglobin besteht aus dem Protein Globin und einem peptidfremden Anteil, dem **Hämochromogen.**
Das Hämochromogen hat eine ähnliche Struktur wie das Chlorophyll, enthält aber an Stelle von Magnesium als Zentral-Ion ein Eisen(II)-Ion. ④ ⑤
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. Die komplexchemischen Maßanalysenverfahren werden unter der Bezeichnung **Komplexometrie** zusammengefaßt.
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 beziehungsweise zur Beseitigung von Kesselstein.
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. Die Löslichkeit von Silberhalogeniden in thiosulfathaltigen Lösungen wird beim Fixieren im fotografischen Prozeß angewandt. ⑥

## Der fotografische Prozeß 46

### Fotomaterial

Fotografische Filme, Platten und Papiere sind **Fotomaterialien.** 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. Bei Negativmaterial wird der Schichtträger häufig auf der Rückseite




Abb. 50
Fotomaterial besteht aus mehreren Schichten.

mit einer reflexionsmindernden Schicht versehen oder grau gefärbt. Die Emulsionsschicht ist durch einen dünnen Gelatineschutzfilm vor Beschädigung geschützt (Abb. 50). ①

### Chemische Reaktionen beim fotografischen Prozeß

Die fotochemische Reaktion bei der Fotografie läuft in der lichtempfindlichen Schicht ab, die Silberbromid enthält (Abb. 51).
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 bei der **Belichtung**.
Bei Lichteinwirkung 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 Bromatome ist mit einer Elektronenabgabe verbunden.

$$2\,Br^- \xrightarrow{\text{Licht}} Br_2 + 2\,e^-$$

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.

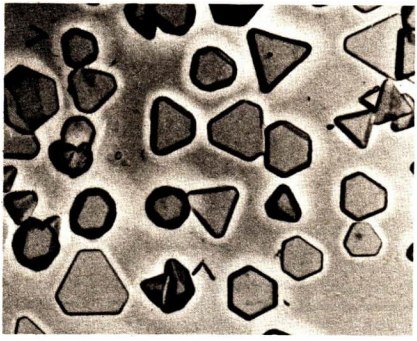


Abb. 51
In der Mikroaufnahme der fotografischen Schicht sind die Silberbromidkristalle zu erkennen.

① Welche Bedeutung messen Sie der Fotografie in Gegenwart und Zukunft bei?

② Die Zersetzung von Silberbromid unter Lichteinwirkung verläuft in zwei Teilreaktionen. Welche der beiden Teilreaktionen ist die fotochemische Reaktion?

③ Nennen Sie weitere Beispiele für fotochemische Reaktionen!

④ Inwiefern ist das Entwickeln eine Redoxreaktion?

⑤ Wie lautet der Name der Verbindung $Na_5[Ag_3(S_2O_3)_4]$? Stellen Sie die Reaktionsgleichung für deren Bildung aus Silberchlorid und Natriumthiosulfat auf!

$Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag$

Die Anzahl der so gebildeten Silberkeime ist jedoch gering. Es entsteht ein latentes Bild.

▶ **Durch die Belichtung werden Spuren von Silberbromid der lichtempfindlichen Schicht in elementares Silber umgewandelt.** ② ③

Aus dem latenten Bild entsteht durch **Entwickeln** ein sichtbares Bild. Die Entwicklerlösungen enthalten als wirksamen Stoff schwache, meist organische Reduktionsmittel, z. B. Hydrochinon. Der Entwicklungsprozeß ist eine Redoxreaktion, bei dem metallisches Silber katalytisch wirkt: ④

■ $2\,Ag^+ + 2\,Br^- + HO-C_6H_4-OH \xrightarrow{Ag} 2\,Ag + 2\,H^+ + 2\,Br^- + O=C_6H_4=O$

Infolge der katalytischen Wirkung des Silbers läuft die Reduktion an den Stellen der lichtempfindlichen Schicht bevorzugt ab, an denen Silberkeime vorliegen. Die abgeschiedene Masse des 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 Dithiosulfatoargentat. Dabei bildet sich der Dithiosulfatoargentat-Komplex: ⑤

■ $Ag^+ + 2\,S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons [Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$

▶ **Durch das Fixieren wird das unbelichtete Silberbromid durch Komplexbildung aus der lichtempfindlichen Schicht herausgelöst.**

Das Fixieren führt zu einem lichtbeständigen, aber lichtverkehrten Bild (Abb. 53, S. 133). Von diesem Negativ können anschließend Positive hergestellt werden (Abb. 52, S. 132).

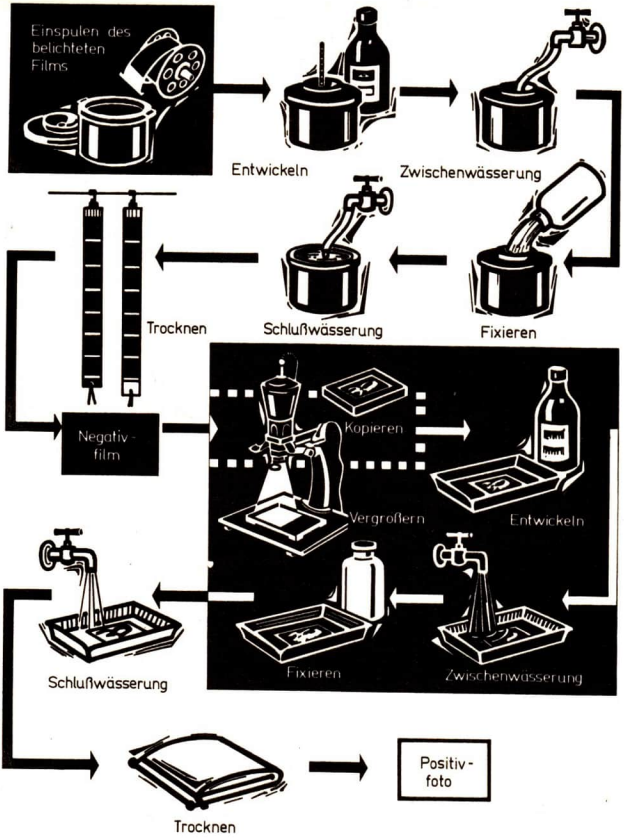



**Abb. 52** Die Verarbeitung von fotografischem Material erfolgt durch mehrere Arbeitsgänge. ① ② ③

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. Wieviel Gramm Silberbromid werden von 1 l Fixiersalzlösung gelöst?

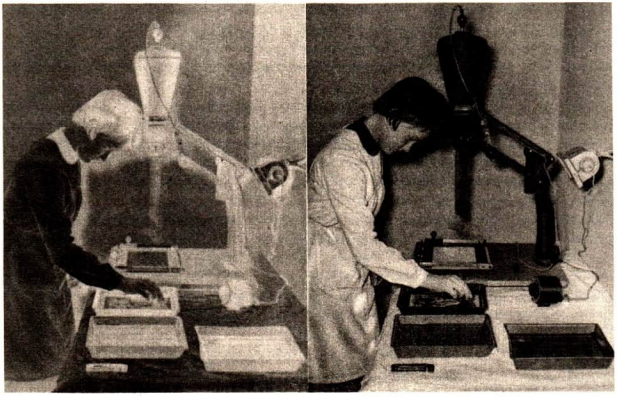


Abb. 53 Das Negativ ist ein lichtverkehrtes Bild.

### Farbfotografie

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 Farbtöne.

### Herstellung von Fotomaterial in der Deutschen Demokratischen Republik

Die Herstellung des Fotomaterials setzt neben großen wissenschaftlichen Kenntnissen auch unter den Bedingungen der wissenschaftlich-technischen Revolution noch sehr viel Erfahrung und Fingerspitzengefühl voraus. Die Industrie in der Deutschen Demokratischen Republik bestimmt durch die Qualität ihrer Fotomaterialien das Weltniveau. Sie

verdankt diese Spitzenstellung einer umsichtigen Weiterentwicklung ihrer Erzeugnisse und einer großen Anzahl qualifizierter Facharbeiter. Auf dem Weltmarkt sind neben Kinofilmen vor allem technische Fotomaterialien wie Röntgenfilme und Reproduktionsmaterialien besonders gefragt.

Fotomaterial wird in der Deutschen Demokratischen Republik im VEB Filmfabrik Wolfen, Fotochemisches Kombinat, hergestellt. Dieser Betrieb mit seinen Betriebsteilen in Wolfen, Berlin, Dresden und Wernigerode gehört zu den größten Chemiewerken unserer Republik. Die Erzeugnisse dieses Kombinats 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 Länder exportiert. Von den etwa 31 km² Rohfilmmaterial Jahresproduktion sind allein 10 km² Schwarzweiß- und 4 km² Farbfilmmaterial für den Export bestimmt. Das Warenzeichen ORWO hat in der Welt einen guten Ruf.

Die Rohstoffgrundlage für die Erzeugung von Fotomaterialien in der Deutschen Demokratischen Republik besteht vor allem im Silberanteil des Mansfelder 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, zeigt doch die Entwicklung im Weltmaßstab, daß der Bedarf an Fotomaterial stärker als die Herstellung von Silber steigt.

Das Fotomaterial der Zukunft wird deshalb nicht mehr allein aus Silberhalogenid-Emulsionen bestehen. Schon jetzt gibt es einige organische Substanzen, 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 47

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 von 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 über den gegenwärtigen Stand der Herstellung von Fotomaterial in der Deutschen Demokratischen Republik!

# Praktikum

## Einführung 48

Bei einer vergleichenden Betrachtung der chemischen Reaktionen ist festzustellen, daß sich diese auf wenige Reaktionstypen zurückführen lassen.
Die wichtigsten Reaktionstypen sind:

**Neutralisation und Hydrolyse**
**Redoxreaktion**
**Fällungsreaktion**
**Substitution**
**Addition**
**Polymerisation**
**Kondensation**

Die Einteilung der verschiedenen chemischen Reaktionen nach Reaktionstypen liegt dem Praktikum zugrunde.
Diese Einteilung der chemischen Reaktionen schließt nicht aus, daß manche Reaktionen mehreren Typen zuzuordnen sind. Auch die Gliederung der Chemie in die Bereiche anorganische Chemie und organische Chemie wird damit überflüssig, da es keine typisch anorganisch-chemischen oder organisch-chemischen Reaktionen gibt.
Jede im Praktikum durchzuführende Aufgabe ist nur dann sinnvoll, wenn sie exakt geplant, rationell durchgeführt und 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 Chemikalien und Geräte sind zur Durchführung des Experiments notwendig?
Welche Gefahrenquellen treten bei der Durchführung des Experiments auf?
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 Gefahrenquellen 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. Die Protokollführung kann nach folgendem Schema vorgenommen werden (↗ S. 136).

**Bezeichnung des Experiments**

**Aufgabenstellung**

**Literatur**

**Vorbereitung**

Schrittfolge

Gefahrenquellen

Geräte oder Geräteanordnung

Chemikalien

Sicherheitsvorkehrungen

**Durchführung**

Meßgrößen

| | | | |
|---|---|---|---|
| | | | |

**Auswertung**

Reaktionsgleichungen

Rechnerische Auswertung der Meßgrößen

**Verallgemeinerungen**

① Tragen Sie die Reaktionszeiten in s als Funktion der Konzentration des Kaliumjodids in Masseprozent auf! Welche Abhängigkeit besteht zwischen dieser Konzentration und der Reaktionsgeschwindigkeit?

② Tragen Sie die Reaktionszeiten in s als Funktion der Konzentration von Wasserstoffperoxid in Masseprozent auf!
Wie hängt die Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration des Wasserstoffperoxids ab?

③ Inwiefern ist eine angesäuerte Lösung von Kaliumjodid mit einer verdünnten Jodwasserstoffsäure vergleichbar?

④ Begründen Sie die Zuordnung der Reaktion zwischen Jodwasserstoffsäure und Wasserstoffperoxid zum Reaktionstyp der Redoxreaktion!

# Gleichgewichtsreaktionen 49

## Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration

27 ▼ In vier Reagenzgläser werden 1 ml, 2 ml, 3 ml beziehungsweise 4 ml 1%ige angesäuerte Kaliumjodidlösung (Lösung 1) gegeben. Die Lösungen sind mit Wasser auf ein Volumen von jeweils 10 ml zu verdünnen. Jede Lösung wird mit einem Gemisch aus 10 ml 0,1%iger Lösung von Wasserstoffperoxid (Lösung 4) und 1 ml 1%iger Stärkelösung (Lösung 5) versetzt. Die Reagenzgläser sind zu verschließen und mehrmals umzuschütteln. Die Zeit vom Zusammengießen der Lösungen bis zur Übereinstimmung mit der Farbintensität einer Jodstärkelösung (Lösung 6) wird gemessen. ①

Folgende Lösungen werden benötigt:

| Bezeichnung | Zusammensetzung | Konzentration in M % |
|---|---|---|
| Lösung 1 | Kaliumjodidlösung angesäuert | 1 |
| Lösung 2 | Kaliumjodidlösung angesäuert | 0,1 |
| Lösung 3 | Wasserstoffperoxidlösung | 1 |
| Lösung 4 | Wasserstoffperoxidlösung | 0,1 |
| Lösung 5 | Stärkelösung | 1 |
| Lösung 6 | Vergleichslösung von blauer Jodstärke | |

28 ▼ In vier Reagenzgläser werden 1 ml, 2 ml, 3 ml beziehungsweise 4 ml 1%ige Lösung von Wasserstoffperoxid (Lösung 3) mit Wasser auf ein Volumen von jeweils 10 ml verdünnt. Jeder Lösung wird ein Gemisch aus 10 ml 0,1%iger angesäuerter Kaliumjodidlösung (Lösung 2) und 1 ml 1%iger Stärkelösung (Lösung 5) zugegeben. Die Zeit vom Zusammengießen der Lösungen bis zur Entstehung von Farbgleichheit mit einer Jodstärkelösung (Lösung 6) ist zu messen.
② ③ ④

**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 27 und 28).**

### Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur

29 ▼ Vier Gemische aus jeweils 10 ml 0,1%iger Lösung von Wasserstoffperoxid (Lösung 4, ↗ S. 137) und 1 ml Stärkelösung (Lösung 5, ↗ S. 137) werden mit 10 ml 0,1%iger angesäuerter Kaliumjodidlösung (Lösung 2, ↗ S. 137) versetzt. Die Ausgangsstoffe sind vor Beginn der Reaktion auf eine Temperatur von 20 °C, 30 °C, 40 °C beziehungsweise 50 °C zu erwärmen. Die Zeit vom Zusammengießen der Lösungen bis zur Übereinstimmung mit der Farbintensität einer Jodstärkelösung von gleicher Temperatur (Lösung 6, ↗ S. 137) wird gemessen. ①

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist von der Temperatur abhängig (Experiment 29). Sie verdoppelt bis verdreifacht sich im allgemeinen bei Temperaturerhöhung um 10 °C.

### Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Größe der Oberfläche

30 ▼ Gleiche Massen Magnesiumpulver beziehungsweise Magnesiumspäne werden in gleiche Volumen 1 n Chlorwasserstoffsäure gegeben. Die Zeit bis zur völligen Auflösung des Metalls ist zu messen. ② ③

Bei heterogenen Systemen hängt die Reaktionsgeschwindigkeit von der Größe der Oberfläche der festen beziehungsweise flüssigen Ausgangsstoffe und Reaktionsprodukte ab (Experiment 30). Die Reaktionsgeschwindigkeit wird auch durch die Beschaffenheit der Oberfläche beeinflußt.

### Einfluß von Katalysatoren auf die Reaktionsgeschwindigkeit

31 ▼ Eine 10%ige Wasserstoffperoxidlösung wird mit einer Spatelspitze Mangan(IV)-oxid versetzt.

Katalysatoren erhöhen die Reaktionsgeschwindigkeit einer chemischen Reaktion. Das Gleichgewicht dieser Reaktion wird dadurch schneller erreicht. Die Katalysatoren haben aber keinen Einfluß auf die Lage eines chemischen Gleichgewichts (Experiment 31).

### Einstellung des chemischen Gleichgewichts

32 ▼ In einer Stopfenflasche sind 100 ml 0,5 n Chlorwasserstoffsäure, 2,5 ml Äthansäure und 2,5 ml Äthanol zu mischen. Nach 0 min, 10 min, 20 min, 30 min, 40 min und 60 min werden jeweils zwei Proben von 2 ml abpipettiert, mit Wasser verdünnt und mit 0,1 n Natriumhydroxidlösung gegen Phenolphthalein titriert. ④ ⑤ ⑥

33 ▼ 5 ml Äthansäureäthylester ($\varrho = 0{,}901\ g \cdot ml^{-1}$) werden mit 100 ml 0,5 n Chlorwasserstoffsäure vermischt. Nach 0 min, 10 min, 20 min, 30 min, 40 min und 60 min sind Proben von 2 ml zu entnehmen, mit Wasser zu verdünnen und mit 0,1 n Natriumhydroxidlösung gegen Phenolphthalein zu titrieren. ⑦ ⑧

Die gemessenen Größen an verbrauchter Natriumhydroxidlösung enthalten noch den Basenanteil, der zur Neutralisation der Chlorwasserstoffsäure verbraucht wird. Von den erhaltenen Größen ist deshalb ein Blindwert zu subtrahieren, der aus dem Mengenverhältnis der Chlorwasserstoffsäure und dem Reaktionsgemisch berechnet wird.

① Stellen Sie die Abhängigkeit der Reaktionszeiten von der Temperatur grafisch dar!

② Wieviel Milliliter 37%ige Chlorwasserstoffsäure ($\varrho = 1{,}185\ g \cdot ml^{-1}$) werden zur Herstellung von 1 l 1 n Chlorwasserstoffsäure benötigt?

③ Wieviel Milliliter 1 n Chlorwasserstoffsäure sind zur Auflösung von 0,2 g Magnesium erforderlich?

④ Wie läßt sich die Lage des Estergleichgewichts beeinflussen?

⑤ Erläutern Sie die Funktion der Chlorwasserstoffsäure bei der Esterbildung!

⑥ Lassen Sie das Reaktionsgemisch von Experiment 32 bei Zimmertemperatur stehen, und prüfen Sie nach 12 h, 24 h und 36 h durch Titration, ob sich der Verbrauch an Natriumhydroxidlösung noch verändert! Versuchen Sie zu ermitteln, nach welcher Zeit sich das Gleichgewicht eingestellt hat! Wieviel Milligramm Äthansäure sind dann in 2 ml des Stoffgemischs enthalten?

⑦ Vergleichen Sie den Anteil von Äthansäure in 2 ml Reaktionsgemisch nach Einstellung des Gleichgewichts in den Experimenten 32 und 33!

⑧ Tragen Sie die Reaktionszeit als Funktion der Masse des verbrauchten Esters in Milligramm auf!

⑨ Wenden Sie auf die Dissoziation des Indikators das Massenwirkungsgesetz an!

Chemische Reaktionen führen zu einem Gleichgewicht, bei dem die Reaktionsgeschwindigkeiten der Hin- und Rückreaktion einander gleich sind (Experimente 32 und 33).

### Verschiebung der Lage des chemischen Gleichgewichts

34
▼ Gleiche Volumen Eisen(III)-chloridlösung und Ammoniumthiozyanatlösung werden vermischt und anschließend bis zur schwachen Rotfärbung mit Wasser verdünnt. Ein Teil dieser Lösung ist mit einigen Tropfen Eisen(III)-chloridlösung, ein weiterer Teil mit einigen Tropfen Ammoniumthiozyanatlösung zu versetzen.

35
▼ Ein Teil einer Mischung aus 3 Tropfen Methylorange-Lösung und 5 ml Wasser wird mit 1 Tropfen 0,1 n Natriumhydroxidlösung, ein weiterer Teil mit 1 Tropfen 0,1 n Chlorwasserstoffsäure versetzt.

Durch Erhöhung der Konzentration eines Ausgangsstoffes oder Entzug eines Reaktionsproduktes kann die Lage eines chemischen Gleichgewichts zugunsten der Reaktionsprodukte verschoben werden. Die Größe der Gleichgewichtskonstanten ändert sich dabei nicht. Bei Temperaturänderung führt die gleiche Reaktion zu einer anderen Gleichgewichtslage und deshalb auch zu einer anderen Gleichgewichtskonstanten (Experimente 34 und 35). ⑨

## Neutralisation und Hydrolyse 50

36
▼ Die pH-Werte einer etwa 1 m Lösung folgender Stoffe sind mit pH-Papier zu ermitteln: Natriumchlorid, Natriumnitrat, Natriumsulfid, Kaliumsulfat, Kaliumkarbonat, Kaliumazetat, Magnesiumchlorid, Kalziumchlorid, Kalziumazetat, Aluminiumnitrat, Kupfer(II)-sulfat, Kupfer(II)-azetat, Zinksulfat, Mangan(II)-chlorid, Eisen(II)-sulfat, Ammoniumsulfat, Ammoniumazetat.

37
▼ Die pH-Werte von Natriumkarbonatlösungen folgender Konzentrationen werden mit pH-Papier bestimmt: 1 m; 0,1 m; 0,01 m; 0,001 m.

38 In drei Erlenmeyerkolben werden jeweils 20 ml einer 0,1 n Äthansäure 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.

39 Die unbekannte Masse Säure (Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Äthansäure) in einer Säurelösung ist durch Titration zu ermitteln. Nach Zusatz weniger Tropfen einer geeigneten Indikatorlösung wird mit 0,1 n Natriumhydroxidlösung bis zum Farbumschlag titriert (Abb. 54).

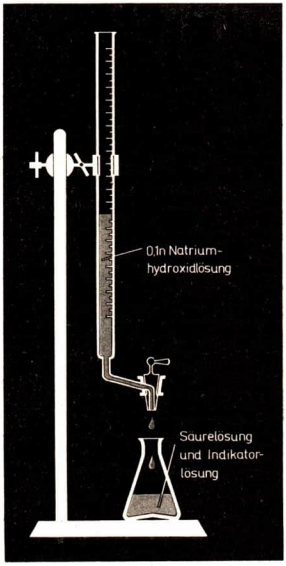



Abb. 54 Bei der Neutralisationstitration fließt aus der Bürette soviel Maßlösung aus, bis die vorgelegte Lösung neutralisiert ist.

40 **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 Chlorwasserstoffsäure versetzt.

41 Ein Gemisch von 0,5 g Anilin und 1 ml Wasser wird unter Umschütteln mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure in kleinen Anteilen versetzt. Zum Reaktionsprodukt wird tropfenweise konzentrierte Natriumhydroxidlösung zugegeben.

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 (Experimente 40 und 41). In der entstehenden Salzlösung sind die Ionen des Salzes frei beweglich. Der Zusammentritt der Anionen und Kationen zum Ionengitter erfolgt erst bei der Kristallisation, wenn also die Löslichkeit des Salzes überschritten wird.
Hydrolyse ist die Reaktion von Ionen eines Salzes mit Wasser unter Bildung von undissoziierter Säure beziehungsweise Base. Eine Hydrolyse tritt bei Salzlösungen auf,

① Überlegen Sie, ob man den Hydrolysegrad einer Lösung von Natriumkarbonat beziehungsweise Eisen(II)-sulfat durch Zusatz von Säure oder Base zurückdrängen kann!

② Berechnen Sie die Hydrolysegrade der Natriumkarbonatlösungen! (↗ Experiment 37)

③ Welchen *p*H-Wert hat eine 1 m Natriumphenolatlösung? ($K_S = 1{,}3 \cdot 10^{-10}$)

④ Welche chemischen Eigenschaften des Phenols können zur Isolierung des Phenols aus einem Stoffgemisch mit Kohlenwasserstoffen herangezogen werden?

⑤ Vergleichen Sie Phenole mit Alkoholen hinsichtlich ihrer Azidität!

⑥ Vergleichen Sie die basischen Eigenschaften von Anilin und Ammoniak!

⑦ Wie kann ein Gemisch aus Anilin und Benzol in seine Bestandteile zerlegt werden?

die sich von schwachen Säuren beziehungsweise Basen ableiten. Lösungen hydrolysierender Salze reagieren im allgemeinen nicht neutral (Experimente 36 und 37). ① ② Neutralisation und Hydrolyse sind entgegengesetzt gerichtete Reaktionen:

$$\underset{\text{schwache Säure}}{HX} + \underset{\text{starke Base}}{B^+ + OH^-} \underset{\text{Hydrolyse}}{\overset{\text{Neutralisation}}{\rightleftharpoons}} H_2O + \underset{\text{Ionen des Salzes}}{B^+ + X^-}$$

Das Gleichgewicht stellt sich wie jedes chemische Gleichgewicht sowohl von der Seite der Ausgangsstoffe wie von der Seite der Reaktionsprodukte ein. Für die Lage dieses Gleichgewichts gilt nach dem Massenwirkungsgesetz:

$$\frac{c_{B^+} \cdot c_{X^-}}{c_{HX} \cdot c_{B^+} \cdot c_{OH^-}} = \frac{c_{X^-}}{c_{HX} \cdot c_{OH^-}}$$

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

$$\frac{c_{X^-}}{c_{HX} \cdot c_{OH^-}} = \frac{K_S}{K_W}$$

Aus dieser Beziehung wird deutlich, daß auf Grund der sehr geringen Größe von $K_W$ das Gleichgewicht meist auf der Seite des Salzes liegt. Erst bei extrem schwachen Säuren verlagert sich das Gleichgewicht zur Seite der undissoziierten Säure. ③

Bei der quantitativen Auswertung von Neutralisationen (Experimente 38 und 39) ist zu beachten: 1 ml der 0,1 n Maßlösung enthält $10^{-4}$ val Natriumhydroxid. Beträgt der Verbrauch $a$ (in ml), dann sind das $a \cdot 10^{-4}$ val Natriumhydroxid in der Maßlösung. In der Probe sind danach auch $a \cdot 10^{-4}$ val Säure enthalten.

Ist $x$ die Masse von 1 val der Säure, dann ist die Masse $z$ des gesuchten Stoffes $x \cdot a \cdot 10^{-4}$. Die Analyse ist richtig, wenn die Abweichung vom theoretischen Wert 2,5% nicht überschreitet. ④ ⑤ ⑥ ⑦

42 In einem Verbrennungsrohr wird Kupfer (Kupferpulver, -späne oder -draht) im Luftstrom erhitzt. Anschließend ist die Löslichkeit des Reaktionsprodukts in Chlorwasserstoffsäure zu untersuchen.

43 Ein Schwermetallsulfid wird im Luftstrom erhitzt (Abb. 55). ①

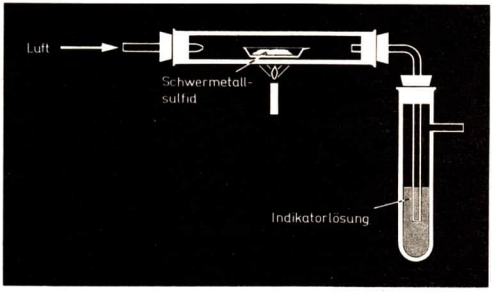



Abb. 55 Schwermetallsulfide werden durch Rösten zu Oxiden oxydiert.

44 Ein Gemisch aus Kupferspänen oder Eisenfeilspänen mit Schwefelpulver ist im Reagenzglas zu erhitzen.

45 Im Reagenzglas werden Proben von Zink, Eisen, Magnesium oder Kupfer mit verdünnten anorganischen Säuren umgesetzt. ②

46 **Vorsicht!** Zink beziehungsweise Kupfer ist mit konzentrierter Salpetersäure umzusetzen.

47 In einem Reagenzglas wird Kupfersulfatlösung mit einem Überschuß an Zinkpulver vermischt und durchgeschüttelt. ②

48 **Vorsicht!** In einem Verbrennungsrohr wird Kupfer(II)-oxid im Wasserstoffstrom erhitzt.

49 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 Kalkwasser. ③

50 Eine Kupfer(II)-chloridlösung wird in einem Becherglas bei einer Stromstärke von 0,5 A bis 1 A (Gleichrichter und Regelwiderstand) unter Verwendung von Kohleelektroden elektrolysiert. Das Reaktionsprodukt an der Anode ist mit Kaliumjodidstärkepapier zu untersuchen. ④

51 Angesäuerte Eisen(II)-sulfatlösung wird mit Kaliumpermanganatlösung versetzt. Dem Reaktionsprodukt ist verdünnte Natriumhydroxidlösung bis zur basischen Reaktion zuzugeben. ⑤

52 Angesäuerte Eisen(II)-sulfatlösung ist mit Kaliumdichromatlösung zu versetzen. Anschließend wird Natriumhydroxidlösung zugegeben. ⑤

53 **Vorsicht!** Etwa 1,5 g feiner trockener Sand wird mit 1 g Magnesiumpulver gemischt und im schwerschmelzbaren Reagenzglas erhitzt. Dem Reaktionsprodukt ist nach dem Erkalten verdünnte Chlorwasserstoffsäure zuzusetzen.

① Beschreiben Sie die technische Durchführung des Röstens!

② Erläutern Sie die Ergebnisse der Experimente 45 und 47 mit Hilfe der Spannungsreihe der Metalle!

③ Wozu wird Kupfer(II)-oxid bei der Elementaranalyse verwendet?

④ Nennen Sie Beispiele für technische Elektrolysen!

⑤ Welche unterschiedlichen Eigenschaften haben Eisen(II)-hydroxid und Eisen(III)-hydroxid?

⑥ Vergleichen Sie die Reaktion zwischen Kupfer(II)-Verbindungen und Methanal mit der Reaktion zwischen Fehlingscher Lösung und Glukose!

54
▼ Zu einer angesäuerten Kaliumdichromatlösung wird Äthanol gegeben. Das Reaktionsprodukt ist zu erwärmen.

55
▼ Im Reagenzglas wird eine Mischung aus Benzaldehyd und gesättigter Kaliumpermanganatlösung erwärmt. Anschließend ist Äthanol zuzusetzen, wieder zu erwärmen und heiß zu filtrieren. Das Filtrat wird mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure versetzt.

56
▼ Ein Gemisch aus Kupfer(II)-sulfatlösung und Methanal wird erwärmt. ⑥

Oxydation bedeutet bei Reaktionen mit Elektronenübergang Elektronenabgabe, eine Reduktion ist folglich mit einer Elektronenaufnahme verbunden. Die Oxydation eines Stoffes ist dadurch möglich, daß ein zweiter Stoff die abgegebenen Elektronen aufnimmt, also selbst reduziert wird. Deshalb sind alle Reaktionen mit Elektronenübergang Reduktionsoxydationsreaktionen oder kurz Redoxreaktionen. Stoffe, die Elektronen aufnehmen können, sind Oxydationsmittel (Ox). Reduktionsmittel (Red) geben Elektronen ab (Experimente 45, 46, 47, 50, 51, 52, 54, 55 und 56).
Diese Redoxreaktionen verlaufen nach folgendem Schema:

$$\begin{array}{l} \qquad \mathrm{Red_1} \rightleftarrows \mathrm{Ox_1} + n\,\mathrm{e^-} \\ n\,\mathrm{e^-} + \mathrm{Ox_2} \rightleftarrows \mathrm{Red_2} \\ \hline \mathrm{Red_1} + \mathrm{Ox_2} \rightleftarrows \mathrm{Ox_1} + \mathrm{Red_2} \end{array}$$

■ Für die Reaktion zwischen Kupfer und konzentrierter Salpetersäure (Experiment 46) gilt:

$$\begin{array}{lll} \mathrm{Cu} & \rightleftarrows \mathrm{Cu^{2+}} + 2\,\mathrm{e^-} & \mid \cdot 3 \\ \mathrm{HNO_3} + 3\,\mathrm{H^+} + 3\,\mathrm{e^-} & \rightleftarrows \mathrm{NO} + 2\,\mathrm{H_2O} & \mid \cdot 2 \\ \hline 3\,\mathrm{Cu} + 2\,\mathrm{HNO_3} + 6\,\mathrm{H^+} & \rightleftarrows 3\,\mathrm{Cu^{2+}} + 2\,\mathrm{NO} + 4\,\mathrm{H_2O} & \end{array}$$

Die Teilvorgänge einer Redoxreaktion können zeitlich nicht voneinander getrennt werden, da in chemischen Systemen freie Elektronen nicht vorkommen. Sie können aber bei elektrochemischen Reaktionen räumlich getrennt an den Elektroden ablaufen (Experiment 50). Redoxreaktionen sind umkehrbar. Jedes Oxydationsmittel kann auch als Reduktionsmittel wirken. In der Spannungsreihe sind die Stoffe nach ihrem elektrochemischen Potential angeordnet. Jeder Stoff kann gegenüber einem anderen Stoff mit negativerem Potential als Oxydationsmittel und gegenüber einem Stoff mit positiverem Potential als Reduktionsmittel auftreten.

Die Aufstellung von Reaktionsgleichungen für Redoxreaktionen wird durch die Anwendung von Oxydationszahlen wesentlich erleichtert. Zur Ermittlung der Oxydationszahl sind die betreffenden Oxydationsmittel und Reduktionsmittel unabhängig von den tatsächlichen Bindungsverhältnissen als Stoffe mit Ionenbeziehung zu betrachten. Für die Stickstoffatome in der Salpetersäure ergibt sich damit die Oxydationszahl +5; für die Stickstoffatome im Stickstoffmonoxid dagegen die Oxydationszahl +2 (Experiment 46). Als Oxydationsmittel und Reduktionsmittel können sowohl anorganische wie organische Stoffe auftreten (Experimente 42, 43, 44, 48, 49, 52, 53 und 55). Oxydationszahlen werden vorwiegend bei anorganischen Stoffen benutzt. ① ②

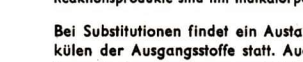
## Substitution 52

57 ▼ Eine Bariumchloridlösung wird mit einer Lösung von Kaliumpermanganat versetzt. Dem Stoffgemisch ist anschließend verdünnte Schwefelsäure zuzugeben. Der entstehende Niederschlag wird abgetrennt und mehrmals mit Wasser gewaschen.

58 ▼ Kupfersulfat wird in destilliertem Wasser gelöst und mit Ammoniaklösung versetzt. Die Farbe der Ausgangsstoffe und Reaktionsprodukte ist zu vergleichen.

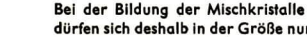
59 ▼ **Vorsicht!** Benzol, Eisenfeilspäne und Brom werden im Reagenzglas erwärmt. Die gasförmigen Reaktionsprodukte sind mit Indikatorpapier zu prüfen.

Bei Substitutionen findet ein Austausch von Atomen oder Atomgruppen in den Molekülen der Ausgangsstoffe statt. Auch der Austausch von Atomen, Atomgruppen oder Ionen in Komplex-Ionen und Kristallgittern wird als Substitution bezeichnet. Bei der Substitution von Ionen in Metallgittern oder Ionengittern entstehen vielfach Mischkristalle (Experiment 57).

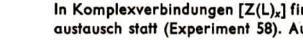


Bei der Bildung der Mischkristalle ändert sich der Gittertyp nicht. Die Substituenten dürfen sich deshalb in der Größe nur wenig unterscheiden. Besonders häufig sind Mischkristalle bei Metallegierungen. Stoffe aus Mischkristallen haben andere mechanische und elektrische Eigenschaften als reine Stoffe. ③ ④

In Komplexverbindungen $[Z(L)_x]$ findet häufig schon in wäßriger Lösung ein Ligandenaustausch statt (Experiment 58). Auch diese Reaktionen sind Substitutionen. Sie laufen dann mit großer Ausbeute ab, wenn die Komplexbildungskonstanten dieser Reaktionen groß sind oder der Substituent L' in hoher Konzentration vorliegt. ⑤



Bei Reaktionen zwischen Stoffen mit Atombindungen im Molekül werden bei der Substitution Atombindungen in den Molekülen gelöst und anschließend neu geknüpft (Experiment 59).



Die Atombindung in den Molekülen des Stoffes R — X kann dabei unter Bildung von Radikalen oder unter Bildung von Ionen gespalten werden: ⑥

① Welche Oxydationszahlen liegen in den Elementen vor?

② Stellen Sie die Oxydationszahlen der Elemente in folgenden Stoffen fest: Wasser, Wasserstoffperoxid, Ammoniak, Chlorwasserstoff, Eisen(III)-oxid, Eisen(II)-oxid, Eisen(II,III)-oxid, Distickstoffpentoxid, Nitrat, Sulfat, Permanganat, Chromat, Hexazyanoferrat(III)!

③ Wodurch unterscheiden sich Mischkristalle von Kristallgemischen?

④ Nennen Sie Beispiele für unterschiedliche Eigenschaften von Metallen und ihren Legierungen!

⑤ Weshalb lassen sich Aquokomplexe verhältnismäßig leicht in Amminkomplexe überführen?

⑥ Erläutern Sie den Reaktionsmechanismus der Substitution von Wasserstoff durch Brom in Benzol!

⑦ Welche Bestandteile sind im Stadtgas enthalten?

■ $R-\dot{X} \rightleftarrows R\cdot + \cdot X$

$R-X \rightleftarrows R^{\oplus} + |X^{\ominus}$

$R-X \rightleftarrows |R^{\ominus} + X^{\oplus}$

Zur Ausbildung neuer Atombindungen müssen die Substituenten entweder Radikale enthalten oder Ionen mit einer Elektronenlücke beziehungsweise einem freien Elektronenpaar besitzen.

■ $R-H \rightleftarrows R\cdot + \cdot H$

$R\cdot + \cdot\underline{\underline{Cl}}| \rightleftarrows R-\underline{\underline{Cl}}|$

■ $R-\underline{\underline{Cl}}| \rightleftarrows R^{\oplus} + |\underline{\underline{Cl}}|^{\ominus}$

$R^{\oplus} + {}^{\ominus}|\underline{\underline{OH}} \rightleftarrows R-\underline{\underline{OH}}$

## Addition und Polymerisation 53

60 ▼ Fette (Lösungen in Tetrachlormethan), Benzin, Benzol und fette Öle werden in Reagenzgläsern mit Brom geschüttelt.

61 ▼ Stadtgas wird in einem Standzylinder mit Bromwasser versetzt.

62 ⑦

63 ▼ Wasserfreies Kupfersulfat ist in destilliertem Wasser aufzulösen.

▼ **Vorsicht!** Frisch destilliertes Styrol wird mit etwas Benzoylperoxid gemischt und in einem Reagenzglas im siedenden Wasserbad erwärmt.

64 ▼ 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.

65 ▼ Paraldehyd wird im Reagenzglas mit 1 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt und im Wasserbad erwärmt.

66 ▼ Schwefel ist im Reagenzglas langsam zu erhitzen.

Additionen sind chemische Reaktionen, bei denen aus den Ausgangsstoffen nur ein Reaktionsprodukt entsteht. An die Atome, Ionen oder Moleküle eines Ausgangsstoffes werden weitere Atome, Ionen oder Moleküle angelagert. Zur Addition sind solche Stoffe befähigt, deren Teilchen über ein freies Elektron, ein freies Elektronenpaar oder eine Elektronenlücke verfügen (Experimente 60 und 62). Im zweiten Ausgangsstoff müssen dann Radikale oder Ionen mit einer Elektronenlücke beziehungsweise einem freien Elektronenpaar enthalten sein. ①

$$R\cdot + \cdot X \rightleftharpoons R{-}X$$

$$Cl\cdot + \cdot Cl \rightleftharpoons Cl{-}Cl$$

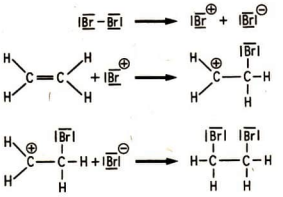
$$R| + \underline{X}| \rightleftharpoons R{-}\underline{X}|$$

$$H_3N| + H^+ \rightleftharpoons [NH_4]^+$$

$$|\underline{R} + |X \rightleftharpoons |\underline{R}{-}X$$

$$Cu^{2+} + 4\,|NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+}$$

Additionen bei Stoffen mit Mehrfachbindungen im Molekül verlaufen nach einem radikalischen oder einem ionischen Reaktionsmechanismus (Experimente 60 und 61).



Bei aromatischen Verbindungen finden Additionen nur unter besonderen Reaktionsbedingungen statt. ②

Polymerisationen sind chemische Reaktionen, bei denen im allgemeinen aus *einem* niedrigmolekularen Ausgangsstoff ein makromolekulares Reaktionsprodukt entsteht. Die relative Molekülmasse des Polymerisationsprodukts ist ein ganzzahliges Vielfaches der relativen Molekülmasse des Ausgangsstoffes. Polymerisationen lassen sich den Additionen zuordnen. Stoffe können dann polymerisieren, wenn die Teilchen mindestens eine reaktionsfähige Mehrfachbindung enthalten (Experimente 63, 64 und 65). Die Mehrfachbindung im Molekül kann zwischen zwei Kohlenstoffatomen oder auch zwischen einem Kohlenstoff- und einem Sauerstoffatom bestehen. ③

Die radikalische Polymerisation läuft nach einem Kettenmechanismus ab.

$$R\cdot + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow R{-}CH_2{-}CH_2\cdot$$

$$R{-}CH_2{-}CH_2\cdot + n\,CH_2{=}CH_2 \longrightarrow R{-}CH_2{-}CH_2{-}(CH_2{-}CH_2)_{n-1}{-}CH_2{-}CH_2\cdot$$

$$R{-}CH_2{-}CH_2{-}(CH_2{-}CH_2)_{n-1}{-}CH_2{-}CH_2\cdot + \cdot R \longrightarrow$$

$$R{-}CH_2{-}CH_2{-}(CH_2{-}CH_2)_{n-1}{-}CH_2{-}CH_2{-}R$$

① Unter welchen Reaktionsbedingungen entstehen Radikale?

② Leiten Sie aus dem Bindungszustand im Benzolmolekül und in den Molekülen der Alkene die unterschiedlichen chemischen Eigenschaften der betreffenden Stoffe ab!

③ Nennen Sie Beispiele für Verbindungen mit Mehrfachbindungen zwischen gleichen und verschiedenen Atomen im Molekül!

④ Wodurch unterscheiden sich die Kristallgitter von Jod und Diamant?

⑤ Wieviel Hydroxylgruppen müssen in jedem Molekül mindestens vorhanden sein, damit sich bei Kondensationen kettenförmige oder vernetzte Makromoleküle bilden können?

Auch von Elementen sind makromolekulare Stoffe bekannt. Nichtmetalle können aus Makromolekülen bestehen (Experiment 66). Die Metallgitter sind ebenfalls Beispiele für Makromoleküle in Elementen. ④

## Kondensation 54

67 ▼ Harnstoff ist in möglichst wenig Methanallösung aufzulösen.
Das Gemisch wird erwärmt.

68 ▼ Ein Gemisch aus gleichen Teilen Phenol und Methanallösung wird nach Zusatz von wenig Natriumsulfit vorsichtig erwärmt.

69 ▼ Harnstoff wird in einem Reagenzglas vorsichtig geschmolzen. Die Schmelze ist so lange zu erhitzen, bis sie langsam erstarrt.

70 ▼ Eine Wasserglaslösung wird mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure angesäuert.

71 ▼ **Vorsicht! Schutzbrille!** Eine Kaliumchromatlösung wird mit konzentrierter Schwefelsäure tropfenweise bis zum Überschuß versetzt. Die Farbe des Reaktionsprodukts ist zu beachten.

72 ▼ Natriumdihydrogenphosphat ist in Wasser zu lösen und mit Silbernitratlösung zu versetzen.
Eine weitere Probe des Phosphats wird an einem Magnesiastäbchen geschmolzen, anschließend in Wasser abgeschreckt und gelöst. Der Lösung ist Silbernitratlösung zuzusetzen.

Bei Kondensationen entstehen aus niedrigmolekularen Ausgangsstoffen Reaktionsprodukte, die eine höhere relative Molekülmasse als die Ausgangsstoffe besitzen. Als Reaktionsprodukte treten außerdem niedrigmolekulare Stoffe als Nebenprodukte auf. Am häufigsten sind an Kondensationen Stoffe beteiligt, deren Teilchen Hydroxylgruppen enthalten. Die Kondensation verläuft dann unter Bildung von Wasser (Experimente 67, 68, 69, 70, 71 und 72).

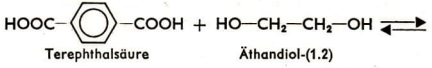
$$X{-}OH + HO{-}Y \rightleftarrows X{-}O{-}Y + H_2O$$

$$R{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}OH + HO{-}R' \rightleftarrows R{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}O{-}R' + H_2O$$

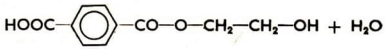
Kondensationen können zur Bildung von makromolekularen Stoffen führen, wenn mehr als eine kondensationsfähige Gruppe in den Molekülen der Ausgangsstoffe enthalten ist. Die Reaktionen werden dann als Polykondensationen bezeichnet. Die relative Molekülmasse des makromolekularen Stoffes ist im Gegensatz zur relativen Molekülmasse der

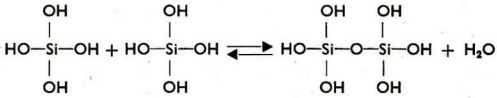
Polymerisationsprodukte kein ganzzahliges Vielfaches der relativen Molekülmasse der Ausgangsstoffe.

$$n\,HO{-}X{-}OH + n\,HO{-}Y{-}OH \rightleftharpoons H[{-}O{-}X{-}O{-}Y]_n{-}OH + 2n - 1\,H_2O$$

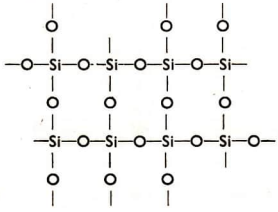


Terephthalsäure — Äthandiol-(1.2)





Durch Polykondensation entstehen makromolekulare Stoffe mit kettenförmigen, ringförmigen oder netzförmigen Makromolekülen. ⑤ (↗ S. 147)



# Chemie in der wissenschaftlich-technischen Revolution

## Die wissenschaftlich-technische Revolution im Sozialismus 55

Gegenwärtig vollziehen sich tiefgreifende Veränderungen in Wissenschaft und Produktion. Dieser Prozeß, der auf vielen Gebieten erst begonnen hat, aber schon weitgehend unser Leben bestimmt, wird als **wissenschaftlich-technische Revolution** bezeichnet. Die wissenschaftlich-technische Revolution ist der tiefgreifendste Prozeß einer umfassenden qualitativen Höherentwicklung der Produktivkräfte, der jemals stattfand. Ihre wichtigsten Merkmale sind:

die Entwicklung der Atomenergieerzeugung und Kerntechnik;
die umfassende Automatisierung der Produktion, verbunden mit der unmittelbaren Steuerung der Produktionsprozesse mit Hilfe der Elektronik;
die fortschreitende Chemisierung der Volkswirtschaft;
der Aufbau einer leistungsfähigen Information und Dokumentation unter Nutzung der elektronischen Datenverarbeitung;
die Entwicklung der modernen Wissenschaftsorganisation im Hinblick auf die Herausbildung der Großforschung.

Die Stellung des Menschen im Produktionsprozeß verändert sich unter den Bedingungen der wissenschaftlich-technischen Revolution entscheidend. Der Anteil der menschlichen Arbeit wird von der Fertigung mehr auf die fertigungsvorbereitenden Bereiche, Einrichtung, Konstruktion, Entwicklung und Forschung, verlagert. Wissenschaftliche Erkenntnisse werden schneller in die Produktion umgesetzt. Die wissenschaftlich-technische Revolution ist durch einen vorher nie gekannten Umfang der wissenschaftlichen Tätigkeit und der wissenschaftlichen Durchdringung der Produktion gekennzeichnet. Die Wissenschaft wird zur unmittelbaren Produktivkraft und ist dabei gleichzeitig Ausgangspunkt für alle anderen wesentlichen Veränderungen im System der Produktivkräfte.
Die wissenschaftlich-technische Revolution kann sich nur unter den Bedingungen der sozialistischen Produktionsverhältnisse voll entfalten. Das gesellschaftliche Eigentum an den Produktionsmitteln gestattet ein ungehindertes Wachstum der Produktivkräfte. Die sozialistische Gesellschaft erschließt mit der wissenschaftlich-technischen Revolution jene Quellen des Reichtums, die sie für die Befriedigung der wachsenden Bedürfnisse aller Mitglieder der Gesellschaft und die allseitige Entwicklung der Persönlichkeit benötigt. Die Meisterung der wissenschaftlich-technischen Revolution ist deshalb ein fester Bestandteil des weltweiten Kampfes zwischen Kapitalismus und Sozialismus auf ideologischem, ökonomischem und sozialem Gebiet.
Die Partei der Arbeiterklasse hat der planmäßigen Entwicklung von Wissenschaft und

Technik seit jeher große Aufmerksamkeit gewidmet. In den sozialistischen Ländern wurden in den zurückliegenden Jahren unter Nutzung der Erfahrungen und Ergebnisse der Sowjetwissenschaft in der naturwissenschaftlich-technischen Forschung und in der Produktion bedeutsame Erfolge errungen. Diese Erfolge basieren letztlich darauf, daß der Marxismus-Leninismus die Produktivkräfte als das revolutionärste Element betrachtet. ①

Der Imperialismus unternimmt große Anstrengungen, um die wissenschaftlich-technische Revolution zur Verlängerung seiner Existenz zu nutzen. Unter der Herrschaft des Kapitals ist das Streben nach Höchstprofit aber das bestimmende Ziel der Produktion. Die wissenschaftlich-technische Revolution wird deshalb in den kapitalistischen Ländern nur im Interesse der Monopole durchgeführt. Sie richtet sich gegen die Interessen der werktätigen Menschen. In der sozialistischen Gesellschaft hat die wissenschaftlich-technische Revolution einen völlig entgegengesetzten sozialen Inhalt, der sich vor allem aus der politischen und ökonomischen Herrschaft des Volkes ergibt. ②

Die von imperialistischen Ideologen propagierte „einheitliche Industriegesellschaft" und die Behauptung, daß sich Kapitalismus und Sozialismus auf ein System zubewegen, das sowohl besser ist als der Kapitalismus als auch der Sozialismus, dienen der bewußten Irreführung der Menschen und sind Teil der ideologischen Aggression gegen das sozialistische Lager.

Chemische Wissenschaft und chemische Produktion, die hohe Arbeitsproduktivität und Höchstprofite für die Kapitalisten ermöglichen, dienen wohl der Produktion von Massenbedarfsartikeln, synthetischen Fasern, Heilmitteln, Kosmetika u. a. – aber sie dienen auch der Produktion von Massenvernichtungsmitteln. Die internationalen Chemiemonopole wie die IG-Farben versuchen, nach außen ein humanitäres Gesicht zu zeigen, aber ihre Beteiligung an den Verbrechen der Imperialisten in unserem Jahrhundert (Erzeugung von Giftgasen, Tabun, Napalm; aktive Teilnahme an der Produktion und Entwicklung von C-Waffen) beweisen, daß im staatsmonopolistischen Kapitalismus der Einsatz von Wissenschaft und Technik allein dem menschenfeindlichen Ziel dient, die Profite der Kapitalisten zu vergrößern und das imperialistische Herrschaftssystem zu festigen.

## Der Anteil der Chemie an der wissenschaftlich-technischen Revolution in der DDR

**56**

Aus den Merkmalen der wissenschaftlich-technischen Revolution ergibt sich bereits die besondere Rolle der Chemie:

- Chemische Produktionsverfahren sind nur auf wissenschaftlicher Grundlage möglich;
- chemische Produktionsverfahren sind besonders gut für die Automatisierung geeignet, weil sie kontinuierlich durchgeführt werden können;
- chemische Produkte, Verfahren und Arbeitsmethoden werden in zunehmendem Maße auch in den übrigen Zweigen der Volkswirtschaft eingesetzt, man spricht von der **Chemisierung der Volkswirtschaft**;
- bei der Anwendung der Atomenergie sind kernphysikalische Prozesse und chemische Reaktionen gleichermaßen beteiligt.

Die chemische Produktion spielt für die Wirtschaft der Deutschen Demokratischen Republik eine besondere Rolle.

① Studieren Sie zur Ergänzung Ihres Wissens den Abschnitt 3.3. „Entwicklung der Produktivkräfte im Sozialismus unter den Bedingungen der wissenschaftlich-technischen Revolution" im Lehrbuch „Politische Ökonomie des Sozialismus und ihre Anwendung in der DDR" (Dietz Verlag, Berlin)!

② Weisen Sie an Beispielen nach, daß die wissenschaftlich-technische Revolution die gesellschaftlichen Produktivkräfte grundlegend verändert und alle Bereiche unserer Gesellschaft durchdringt!

Von den Werktätigen der DDR sind etwa 10% in der chemischen Industrie beschäftigt. Sie erzeugen mehr als 15% unserer industriellen Bruttoproduktion. Die Arbeitsproduktivität ist in der chemischen Industrie besonders hoch.
Die Sozialistische Einheitspartei Deutschlands und die Regierung der Deutschen Demokratischen Republik widmeten und widmen der Entwicklung der Chemie große Aufmerksamkeit.
Auf dem VI. Parteitag der SED im Jahre 1963 wurden die Ziele und Aufgaben beim umfassenden Aufbau des Sozialismus in der Deutschen Demokratischen Republik festgelegt. Im „Programm der Sozialistischen Einheitspartei Deutschlands" wird die Rolle der chemischen Industrie als ein führender Industriezweig im sozialistischen Wirtschaftssystem charakterisiert. Die schnelle Entwicklung der chemischen Industrie ist für die Erweiterung und Verbesserung der Rohstoffbasis, für die Steigerung der Arbeitsproduktivität, der Qualität und Rentabilität der Produktion in allen Zweigen der Volkswirtschaft von entscheidender Bedeutung. Durch Einführung moderner chemischer Verfahren und durch Erhöhung des technischen Niveaus vorhandener Produktionsanlagen sind solche Erzeugnisse und Qualitäten maximal zu entwickeln, die in anderen Zweigen der Volkswirtschaft dringend benötigt werden.
1967 wurde auf dem VII. Parteitag der SED erneut die weitere gesellschaftliche Entwicklung unserer Republik beraten. Die Chemie wird sich bei uns im Zeitraum bis 1980 unter den Bedingungen der Gestaltung des entwickelten gesellschaftlichen Systems des Sozialismus entwickeln. Die damit verbundene Vervollkommnung der sozialistischen Produktionsverhältnisse und die Entwicklung der Produktivkräfte durch die wissenschaftlich-technische Revolution erfordern den Vorrang der chemischen Industrie und schaffen gleichzeitig die Voraussetzungen dazu.
Entsprechend der Prognose für die chemische Forschung und Industrie beschloß 1968 der Staatsrat der Deutschen Demokratischen Republik auf seiner 8. Sitzung, das Tempo der Chemisierung der Volkswirtschaft entsprechend den objektiven Erfordernissen der wissenschaftlich-technischen Revolution zu steigern. 1970 wurde auf der 23. Sitzung des Staatsrates die Aufgabe gestellt, bei der Chemisierung der Volkswirtschaft auf ausgewählten Gebieten einen Durchbruch zu Pionier- und Spitzenleistungen zu erzielen und damit den Grundsatz „Überholen ohne einzuholen" zu verwirklichen. Zur schnellen Entwicklung der chemischen Industrie in der Deutschen Demokratischen Republik werden verschiedene Maßnahmen ergriffen:

Die Forschungsergebnisse müssen schneller in die Produktion übergeführt werden.
Der Automatisierungsgrad der Verfahren muß ständig erhöht werden.
Die Verfahren sind durch breite Anwendung der elektronischen Datenverarbeitung zu optimieren (Abb. 57, S. 152).
Der Chemieanlagenbau ist im Hinblick auf die Schaffung von Systemlösungen für chemische Verfahren rasch zu entwickeln.
Die chemische Forschung muß sich auf strukturbestimmende Zweige konzentrieren und

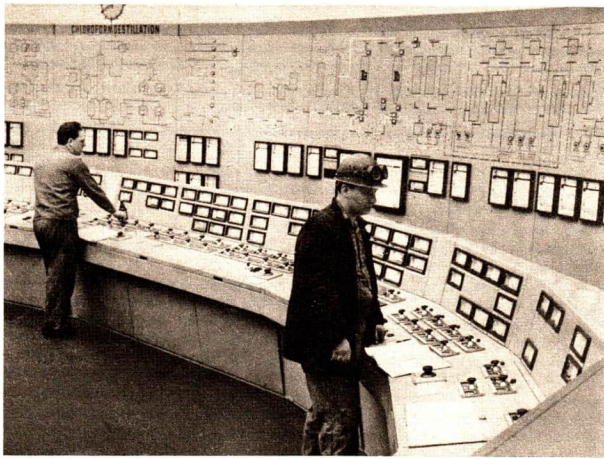



Abb. 57 Chemische Produktionsverfahren wie die Chlorierung von Methan lassen sich von einer Schaltzentrale aus steuern.

soll durch Orientierung auf die sozialistische Großforschung und den Aufbau von Großforschungszentren effektiver gestaltet werden.
Die chemische Industrie muß sich auf relativ wenige, aber hochproduktive Verfahren orientieren, die Produkte mit Weltmarktfähigkeit liefern (Abb. 57). ①

Die hier aufgeführten Aufgaben unserer chemischen Forschung und Industrie fordern zu ihrer Realisierung Pionier- und Spitzenleistungen von unseren Wissenschaftlern, Technikern und Produktionsarbeitern. Solche Leistungen erreicht man aber nur, wenn auch neue Formen und Inhalte der Forschung, wechselseitige Beziehungen zwischen den einzelnen Wissenschaftsdisziplinen und eine moderne, äußerst leistungsfähige Wissenschaftsorganisation geschaffen und wirksam werden. Für die Arbeit der Deutschen Akademie der Wissenschaften, der Universitäten, Hoch- und Fachschulen müssen neue Bedingungen geschaffen werden, aus denen Zusammenarbeit und Abstimmung mit der Produktion in Ausbildung, Forschung und Produktion entwickelt werden. Die Ausbildung von Kadern mit völlig neuem Profil für diese wichtigen Aufgaben stellt hohe Anforderungen an unsere Schulen und Hochschulen. Das bedeutet ein Abgehen von herkömmlichen Ausbildungsformen, verlangt auch in der Hochschul- und Akademieforschung eine enge Kooperation mit der Produktion (Vertragsforschung) und orientiert die Ausbildung der Studenten auf ein frühzeitiges Einbeziehen in die Forschungsvorhaben in der Form des wissenschaftlich-produktiven Studiums.
Die optimale Gestaltung unserer Forschung und Produktion muß durch die wesentliche Vertiefung der Kooperation mit den sozialistischen Ländern, vor allem mit der Sowjet-

① Studieren Sie den „Beschluß des Staatsrates der Deutschen Demokratischen Republik zur weiteren Gestaltung der Wissenschaftsorganisation der chemischen Industrie" vom 29. März 1970 (Gesetzblatt der DDR, 1970, Teil I, Nr. 9)!

② Überlegen Sie, warum die Entwicklung der Plasterzeugung auch eine Voraussetzung für den modernen sozialistischen Einzelhandel ist!

③ Nennen Sie weitere Beispiele für die zunehmende Chemisierung der Landwirtschaft in unserer Republik!

union, gesichert werden. Auf der Grundlage der Arbeit des Rates für Gegenseitige Wirtschaftshilfe und der Regierungsabkommen über wissenschaftlich-technische Zusammenarbeit ist die Deutsche Demokratische Republik in der Lage, entsprechend ihren spezifischen Bedingungen ihren Beitrag zur ökonomischen Stärkung des sozialistischen Lagers zu leisten.

Vorrangig werden in der Deutschen Demokratischen Republik deshalb unter Berücksichtigung traditionell vorhandener Produktionskapazitäten und Produktionserfahrungen die Erdölverarbeitung, die Produktion von Plasten, Elasten und Chemiefaserstoffen, agrochemischen Erzeugnissen und fotochemischen Erzeugnissen entwickelt.

Die Entwicklung der Chemie in der Deutschen Demokratischen Republik erfolgt im Rahmen des gesamtgesellschaftlichen Systems des Sozialismus. Die Schaffung eines modernen Industriestaates verlangt die gleichmäßige Entwicklung der Produktion und dabei auch die Errichtung neuer Produktionsstätten in industriell wenig entwickelten Bezirken. Ein Beispiel ist die Umgestaltung der östlichen Bezirke der Republik zu Industriebezirken und der Aufbau wichtiger Betriebe, wie des VEB Petrolchemisches Kombinat Schwedt, in früheren Agrarbezirken.

Für den Prognosezeitraum ergeben sich mehrere Hauptrichtungen des Aufbaus der chemischen Industrie:

**Petrolchemie:** Bei Einsatz der vorgesehenen Mengen Erdöl und Erdgas wird die Ablösung der unwirtschaftlichen Prozesse der Kohlenveredlung in vollem Umfang möglich. Teerverarbeitende Werke werden auf Erdölverarbeitung umgestellt.

Der Ausbau des VEB Petrolchemisches Kombinat Schwedt und des Werkteils II des VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht" zu petrolchemischen Großbetrieben führt zu einer Steigerung der Herstellung von Petrolchemikalien.

Durch den Einsatz von Erdgas können darüber hinaus weitere Möglichkeiten für die Erhöhung und Rentabilität der chemischen Großsynthesen geschaffen werden.

Auf der Grundlage der Petrolchemie wird der Ausbau der chemischen Industrie auf die Erzeugung von Plasten, Chemiefaserstoffe und Ammoniak sowie auf andere entscheidende Produkte wie Aromaten und Lösungsmittel konzentriert.

**Plaste und Elaste:** Plaste und Elaste finden ständig neue Anwendungsbereiche, weil sie häufig herkömmlichen Materialien in ihren Gebrauchseigenschaften überlegen sind und Verarbeitungstechnologien mit niedrigem Kostenaufwand ermöglichen. Die chemische Industrie wird durch Produktion einer größeren Anzahl von Plasten und Elasten mit den verschiedenen Eigenschaften die Einsatzmöglichkeiten noch vervielfachen. Unter der Aufgabenstellung der Chemisierung der Volkswirtschaft werden Plaste im verstärkten Maße in der Elektroindustrie, im Maschinenbau und im Bauwesen Verwendung finden. ②

**Chemiefaserstoffe:** Unsere Chemiefaserindustrie soll einen wesentlichen Teil der

Faserstoffe für die Textilindustrie und den technischen Einsatz produzieren. Unser Ziel ist es, den Pro-Kopf-Verbrauch an Chemiefaserstoffen auf ein wesentlich höheres Niveau zu bringen und damit die Rohstoffstruktur unserer Textilindustrie dem internationalen Niveau anzugleichen.

**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 und Entwicklungsmöglichkeiten.

In den nächsten Jahren gilt es, hochkonzentrierte Mehrnährstoffdünger zu produzieren und die verstärkte Anwendung von neuen Ausbringungsformen (Flüssigdüngung) durchzusetzen.

Eine weitere Senkung der Ernteverluste wird durch die Entwicklung hochwirksamer Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel möglich sein. Die Chemie wird der Landwirtschaft den Übergang zu industriemäßiger Produktion ermöglichen. Der Mechanisierungsgrad der Feldarbeit kann weiter erhöht und die Intensivierung der landwirtschaftlichen Produktion beschleunigt werden.

Auch die moderne Futterwirtschaft verlangt den Einsatz der Chemie. Durch mikrobiologische Verhefung von Zelluloseverbindungen und durch geeignete Stickstoffverbindungen sollen Futterzusätze geschaffen werden, die die notwendige Erhöhung der tierischen Produktion gewährleisten. Die Aufgaben der Landwirtschaft und Nahrungsgüterwirtschaft verlangen enge Kooperation zwischen ihren Leitungskadern und denen der chemischen Forschung und Produktion. ③ (↗ S. 153)

**Fotochemie:** Wichtiger Bereich unserer chemischen Forschung und Industrie ist die Fotochemie. Sie ist seit jeher einer der exportintensivsten Zweige unserer Volkswirtschaft. Neben der Weiterführung der Produktion von Schwarz-Weiß-, Color- und Röntgenfilmen hat die Fotochemie vor allem die Aufgabe, für den Aufbau moderner Dokumentations- und Informationseinrichtungen magnetische Aufzeichnungsbänder hoher Qualität zu entwickeln.

# Register


**A**

Addition 135, 145
Agrochemie 154
Akkumulatorbatterien 83
Aktinide 99
Ammoniaksynthese 37
*Arrhenius, Svante* 69, 73
Atombindung 121
–, koordinative Bindung 121
–, $\pi$-Bindung 125

**B**

Belichtung 130
Bildungswärme 11
Bindung, koordinative 121
$\pi$-Bindung 125
*Brönsted, Nicolaus* 70, 73
Bronze 113

**C**

Chemie in der wissenschaftlich-technischen Revolution 149 ··· 155
Chemiefaserstoffe 153
Chemisierung der Volkswirtschaft 150
Chlorophyll 128

**D**

Diaphragmaverfahren 95
Dissoziation 40, 45
– des Wassers 40
– von Säuren und Basen 45
Dissoziationsgrad 49
Doppelschicht, elektrolytische 76

**E**

Elektrochemie 69 ··· 96
Elektroden 75
–, elektrochemische Metallelektrode 75
–, Graphitelektrode 74
–, Potentialbildung 75
–, Standardelektrode 78
Elektrolyse 74
– von Kupfer(II)-chlorid 74
– von Lösungen der Alkalimetallchloride 94
–, Schmelzflußelektrolyse von Aluminiumoxid 93
–, technische Elektrolysen 93
Elektrolyte 69
–, echte 72
–, potentielle 82
Elektronen 97
–, Außenelektronen 101
–, *s*-Elektronen 101
–, *p*-Elektronen 101
–, *d*-Elektronen 101
–, *f*-Elektronen 101
–, Valenzelektronen 101
Elemente der Nebengruppen 97 ··· 116
–, Atombau 97
–, Eigenschaften und Stellung im Periodensystem der Elemente 101
–, Eigenschaften und Verwendung 112
Elemente, galvanische 78
–, Aufbau 80

Elemente, galvanische
–, Kupfer-Zink-Element 80
–, Lokalelemente 86
–, Primärelemente 82
– –, *Leclanché*-Element 82
– –, Trockenelement 82
–, Sekundärelemente 83
– –, Aufbau 83
– –, Entladung der Zelle 84
– –, Ladung der Zelle 84
– –, Wirkungsgrad 84
Energie, innere 8
Energieniveauschema 97
Enthalpie 14
–, Bildungsenthalpie 16
– –, Berechnung 18
–, Reaktionsenthalpie 17
– –, Berechnung 17
Enthalpieänderung 14
Entwickeln 131
Erze 109

## F

Fällungsreaktion 135
*Faraday, Michael* 90
*Faraday*sche Konstante 91
*Faraday*sches Gesetz 90
Farbfotografie 132
Fixieren 131
Fotochemie 154
fotografischer Prozeß 129
–, chemische Reaktionen 130
– –, Belichtung 130
– –, Entwickeln 131
– –, Fixieren 131
Fotomaterial 129
–, Herstellung in der Deutschen Demokratischen Republik 132

## G

Gas, ideales 22
–, Zustandsänderungen 30
–, allgemeine Zustandsgleichung 30
Gastheorie, kinetische 22
Gitterenergie 71
Gleichgewicht, chemisches 21 ··· 68
–, Hydrolysegleichgewicht 57
Gleichgewichtskonstante 28
–, Basekonstante 45
–, Säurekonstante 45
Gleichgewichtsreaktionen 137
–, Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Größe der Oberfläche 138
–, Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration 137
–, Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur 137
–, Einfluß von Katalysatoren auf die Reaktionsgeschwindigkeit 138
–, Einstellung des chemischen Gleichgewichts 138
–, Verschiebung der Lage des chemischen Gleichgewichts 138
*Guldberg, Cato Maximilian* 30

## H

Hämochromogen 129
*Heß, Hermann Heinrich* 18
Hybridisierung 123
–, sp-Hybridisierung 124
–, $dsp^2$-Hybridisierung 124
–, $sp^3$-Hybridisierung 124
–, $d^2sp^3$-Hybridisierung 124
Hydratation 71
Hydratationswärme 71
Hydrolyse 54, 55, 135, 139
– mit basischer Reaktion 56
– mit saurer Reaktion 56
Hydrolysegrad 58
Hydronium-Ion 72

## I

Indikatoren 52
Ionen 69
–, wäßrige Lösung 126
Ionenbeziehung 69
Ionengitter 7, 69

## K

Kalorimetrie 9
Katalysatoren 30
Kationen, komplexe 118
Ketten, galvanische 78

Komplexe 118
Komplexbildung 117
Komplexbildungskonstante 127
Komplex-Ionen 119
Komplexometrie 129
Komplexverbindungen 117 ··· 134
–, Bestandteile 118
–, chemische Bindung und Struktur 120
–, Darstellung 117
–, Eigenschaften 126
–, Nomenklatur 119
Komplexzerfallskonstante 126
Kondensation 135, 147
Konzentration 21
Koordinationszahl 118
Korrosion, elektrochemische 86
– an Stellen unterschiedlicher Belüftung 88
– durch Bildung von Lokalelementen 86
– durch verschiedene Metalle 87
Korrosionsschutz 89
Kupfer 111

L

Lanthanide 99
Liganden 118
–, anionische 119
–, Neutral- 119
Löslichkeit 64
–, Veränderung durch gleichionige Zusätze 68
Löslichkeitsprodukt 64
Lösungswärme 72

M

Massenwirkungsgesetz 26, 28
–, Anwendung auf das Hydrolysegleichgewicht 58
–, Anwendung auf die Dissoziation des Wassers 40
–, Anwendung auf die Dissoziation von Säuren und Basen 45
–, Anwendung auf die Konvertierung von Synthesegas 33
–, Anwendung auf Lösungen von Komplexsalzen 126
–, Anwendung auf die Oxydation von Schwefeldioxid 35
Masseprozent 21
Messing 113
Metalle 109
–, Eigenschaften 112
–, Herstellung 109
–, Verwendung 112
Mischkristalle 7, 144
Modelle, theoretische 121
Molarität 21
Molprozent 21

N

Natriumamalgam 95
Nebengruppenelemente 97
*Nernst, Walter* 77
Neutralisation 54, 135, 139
Neutralisationsanalyse 60, 140
Normalität 21
Normalwasserstoffelektrode 77

O

Orbitale 97, 123
–, *s*-Orbitale 97, 123
–, *p*-Orbitale 97, 123
–, *d*-Orbitale 97, 124
Oxydation von Schwefeldioxid 35
Oxydationsmittel 106, 143
Oxydationszahl 105, 144

P

Partialdruck 31, 36
Partialstoffmenge 31
Partialvolumen 31
*Pauling, Linus* 123
Phase 25, 75
*p*H-Skale 42
*p*H-Wert 42
– von Salzlösungen 57
– von starken und schwachen Säuren und Basen 46
*Poggendorff*sche Kompensationsschaltung 78
Polykondensation 147
Polymerisation 135, 145
Potential 76
–, elektrochemisches 76

Potential, Standard- 77
Praktikum 135 ··· 148
Prinzip von *Le Chatelier* 30, 37
Pufferlösung 50

**Q**

Quecksilberverfahren 95

**R**

Radikale 144
Rat für Gegenseitige Wirtschaftshilfe 153
Reaktion, chemische 7
–, elektrochemische 74
–, Energieumsatz 7
–, heterogene 25
–, homogene 25
–, Stoffumsatz 7
Reaktionsgeschwindigkeit 23
– der Hinreaktion 27
– der Rückreaktion 27
– von Gasreaktionen 22
–, Augenblicksgeschwindigkeit 24
Reaktionsgeschwindigkeitskonstante 24
Reaktionswärme 7
–, Bildungswärme 11
Redoxreaktion 80, 105, 135, 142
– von Chrom- und Manganverbindungen 106
Redoxpaare, korrespondierende 106
Reduktionsmittel 106, 143
Reduktionsprozeß 109
Revolution, wissenschaftlich-technische 149
– –, Anteil der Chemie 150
– –, Merkmale 149
*Richmann*sche Regel 9
Roheisen 110
Röstprozeß 109

**S**

Salze 69
–, Auflösung in Wasser 71
–, Lösungswärme 72
Sammler 83
Satz von *Heß* 17
Säuren und Basen 69
– – –, Gleichgewichtskonstanten 45
Säuren und Basen, *p*H-Werte 46
– – –, starke und schwache 45
– – –, Weiterentwicklung der Begriffe 73
Spannungsreihe, elektrochemische 77
Stoffgemische, Zusammensetzung 21
Substitution 135, 144
Synthesegas, Konvertierung 32
System, chemisches 7, 9

**T**

Thermochemie 7 ··· 20
Titration 60

**U**

Übergangselemente 99

**V**

Valenz-Bindungs-Methode 123
VEB Bergbau- und Hüttenkombinat „Albert Funk" Freiberg 110
VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht" 39, 153
VEB Petrolchemisches Kombinat Schwedt 153
Volumenprozent 21

**W**

*Waage, Peter* 30
Wärmelehre, 1. Hauptsatz 8
Wasser 40
–, elektrolytische Dissoziation 40
–, Ionenprodukt 41
Wassermoleküle, Dipolcharakter 40, 70
Wasserstoffbrückenbindungen 7, 70
Werkstoffe 114
–, Austausch- 114
–, metallische 115
–, nichtmetallische 115
*Werner, Alfred* 120

**Z**

Zellen, galvanische 78
Zellreaktion 80
Zentral-Ion 118
Zink 110

**Abbildungsnachweis**

Eckehard Grieshammer, Schöneiche bei Berlin (Innentitelbild); Humboldt-Universität Berlin (Abb. 13, 27, 41, 49); Maximilian Seifert, Berlin (Abb. 52); VEB Filmfabrik Wolfen, Fotochemisches Kombinat (Abb. 51); Zentralbild, Berlin (Abb. 22, 57)

# Periodensystem der Elemente

| 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 | 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 |
| 4 | 19 39,10 0,8 **K** Kalium | 20 40,08 1,0 **Ca** Kalzium | 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 |
| 5 | 37 85,47 0,8 **Rb** Rubidium | 38 87,62 1,0 **Sr** Strontium | 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 |
| 6 | 55 132,91 0,7 **Cs** Zäsium | 56 137,34 0,9 **Ba** Barium | 89** [227] 1,1 **Ac** Aktinium | 104 [260] **(Ku)** Kurtschatovium | | | | |
| 7 | 87 [223] 0,7 **Fr** Franzium | 88 [226] 0,9 **Ra** Radium | | | | | | |

| Periode | VIII. Nebengruppe |
|---|---|
| 4 | 27 58,93 1,8 **Co** Kobalt |
| 5 | 45 102,91 2,2 **Rh** Rhodium |
| 6 | 77 192,2 2,2 **Ir** Iridium |

Schlüssel

Charakter der Oxide:

- basisch
- amphoter
- sauer
- Edelgase

Elektronegativität

Farbe

Ordnungszahl

7 14,007 3,0 **N** Stickstoff

Name Symbol relative Atommasse

* Lanthanide

| Periode | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 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 | 62 150,35 1,2 **Sm** Samarium |

** Aktinide

| Periode | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 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 |

| | I. Nebengruppe | II. Nebengruppe | III. Hauptgruppe | IV. Hauptgruppe | V. Hauptgruppe | VI. Hauptgruppe | VII. Hauptgruppe | VIII. Hauptgruppe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | | 2 4,002 **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 |
| | | | 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** Lawrenzium |

Die relativen Atommassen in eckigen Klammern beziehen sich auf das längstlebige gegenwärtig bekannte Isotop des betreffenden Elements.

03 12 51-1 · 3,75